

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



DİSPERSİF SIVI SIVI MİKROEKSTRAKSİYON TEKNİĞİ
İLE Cu (II)' NİN ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE FAAS İLE TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DUYGU KANTÜRER

BALIKESİR, EYLÜL - 2012

KABUL VE ONAY SAYFASI

Duygu KANTÜNER tarafından hazırlanan “DİSPERSİF SIVI SIVI MİKROEKSTRAKSİYON TEKNİĞİ İLE Cu(II)’NİN ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE FAAS İLE TAYİNİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 07.09.2012 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof.Dr.Derya KARA FISHER

Üye
Doç. Dr. Şermin TAĞIL

Üye
Yrd. Doç. Dr. Şahin SAVAŞCI



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Hilmi NAMLI

.....

ÖZET

**DİSPERSİF SIVI SIVI MİKROEKSTRAKSİYON TEKNİĞİ İLE Cu (II)' NİN
ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE FAAS İLE TAYİNİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
DUYGU KANTÜNER
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. DERYA KARA FISHER)

BALIKESİR, 2012

Bu çalışmanın amacı ligand olarak 4-fenil-tiyosemikarbazit kullanılarak dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemi ile bitki, toprak ve su örneklerinde bakırın önderiştirilmesi ve FAAS ile tayini için yöntem gerçekleştirmektir. Optimum deneysel koşullar belirlenmiş ve geliştirilen dispersif sıvı sıvı ekstraksiyon yönteminin Cu(II) iyonlarının tayini için uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Çalışmanın birinci aşamasında kompleks oluşumu ve ekstraksiyon verimi için ekstraksiyon ve dispersiyon çözücülerinin uygun hacimleri, pH ve ligand, NaCl ve yüzey aktif maddelerinin konsantrasyonlarının etkileri gibi bazı önemli parametreler optimize edilmiştir. Ayrıca değişik metal iyonları içeren sentetik karışımlarda Cu(II) iyonunun tayinine girişim yapabilecek metallerin belirlenmesi çalışmaları da yapılmıştır. Elde edilen bulgular geliştirilen yöntemin birçok farklı örnekte Cu(II) iyonlarının tayini için analitik amaçlı uygulanabileceğini göstermiştir.

Geliştirilen yöntemin doğruluğu sertifikalı standart referans maddelerin (QCS-19, High purity standard, LGC 6156 (Harbour Sedimenti), NBS / 572 (Citrus Leaves) analizi ile kontrol edilmiştir. Sonuçlar sertifikalı değerler ile uyumlu bulunmuştur. Ayrıca geliştirilen yöntemden elde edilen sonuçlar ile sertifikalı standart referans maddelerin analiz sonuçları t-testi ile karşılaştırılmıştır ve sonuçlar arasında % 95 güven seviyesi için anlamlı bir fark bulunmamıştır. Önerilen yöntem deniz suyu, dere suyu, bitki, toprak gibi farklı örneklere uygulanmıştır. Analiz edilen örneklerde geri kazanım değerleri % 99,7 ile % 117,3 arasında bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELELER: dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon, önderiştirme, FAAS , bakır, 4-fenil-tiyosemikarbazit, ekstraksiyon

ABSTRACT

PRECONCENTRATION AND DETERMINATION OF Cu (II) USING DISPERSIVE LIQUID LIQUID MICROEXTRACTION TECHNIQUE WITH FAAS DETECTION

MSC THESIS

DUYGU KANTÜNER

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. DERYA KARA FISHER)

BALIKESİR, 2012

The aim of this study is to develop a new method for the preconcentration of copper via a dispersive liquid liquid microextraction method using 4-phenyl-tiosemicarbazide as a ligand and determination with FAAS in different samples such as plant, soil and natural waters. Optimum experimental conditions were determined and the applicability of the proposed dispersive liquid liquid microextraction method was investigated.

In the first step of the work, the parameters that affect complex formation and extraction, such as volume of extractant/disperser solvent, pH and concentration of the chelating agent, NaCl and surfactant, were optimized. The interference effects of the other ions to the determination of Cu(II) ion were investigated in synthetic mixtures that contain different ions. These results showed the analytical applicability of the proposed method in different kinds of samples.

The accuracy of the developed method was checked by analysing certified standard reference materials ((QCS-19, High purity standard, LGC 6156 (Harbour Sediment) and NBS 1572 (Citrus Leaves)). Results obtained were in agreement with certified values. The results obtained from certified standard reference materials using the developed method were compared with the certified values using t-test and no significant differences at the 95 % confidence levels were found. The proposed method was applied to seawater, river water, plant and soil samples. The recovery values for spiked water samples were between 99.7 and 117.3 %.

KEYWORDS: dispersive liquid liquid microextraction, preconcentration, FAAS, copper, 4 phenyl-tiosemicarbazide, extraction

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vi
SEMBOL LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. ESER ELEMENTLER.....	5
2.1 Eser Elementlerin Alıcı Ortamlardaki Etkileri.....	6
2.2 Eser Elementlerin Toprağa Etkisi.....	7
2.3 Eser Elementlerin Sudaki Etkileri.....	7
2.4 Eser Elementlerin Canlılara Etkisi.....	8
3. BAKIR METALİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ.....	9
3.1 Bakırın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	9
3.2 Bakırın Kullanım Alanları.....	10
3.3 Bakırın Yararlı Etkileri.....	11
3.4 Bakırın Zararlı Etkileri.....	12
3.5 Bakır Elementinin Analizi.....	13
3.5.1 Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (FAAS).....	15
4. ÖNDERİŞTİRME.....	19
4.1 İyon Değişirme.....	21
4.2 Birlikte Çöktürme.....	22
4.3 Uçurma.....	22
4.4 Adsorbsiyon.....	23
4.5 Elektroliz.....	23
4.6 Sıvı Sıvı Ekstraksiyon.....	24
4.7 Dispersif Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyon.....	24
5. ÇALIŞMANIN AMACI.....	28
6. MATERYAL VE METOT.....	29
6.1 Deneylede Kullanılan Araç ve Gereçler.....	29
6.2 Deneylede Kullanılan Reaktifler.....	29
6.3 Metal Standartları.....	30
6.4 Tampon Çözeltilerin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasallar.....	31
6.5 Metal-Ligand Komplekslerinin Bozundurulmasında ve Tampon Çözeltilerin Ayarlanmasında Kullanılan Asit ve Bazlar.....	31
6.6 Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanışı.....	32
6.6.1 Metal Stok Çözeltileri.....	32
6.6.2 Tamamlama Çözeltisi.....	32
6.6.3 Tampon Çözeltiler.....	32
6.6.4 Fenil Tiyosemi Karbazit Çözeltisinin Hazırlanması.....	34
6.7 Yöntem.....	34
6.7.1 Optimum Ekstraksiyon Şartlarının Belirlenmesi.....	34
6.7.1.1 pH' ın Etkisi.....	34
6.7.1.2 HNO ₃ Derişiminin Etkisi.....	34
6.7.1.3 Ligand Derişiminin Etkisi.....	35
6.7.1.4 NaCl Derişiminin Etkisi.....	35

6.7.1.5	Karbontetraklorür Hacminin Etkisi.....	36
6.7.2	Yabancı İyon Etkisi	36
6.7.3	Önderiştirme Deneyleri.....	36
6.7.4	Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması.....	37
6.7.5	Geliştirilen Yöntemin Analitik Özellikleri	37
6.7.6	Örnek Analizleri	38
6.7.6.1	Sentetik Deniz Suyu Analizi	38
6.7.6.2	Dere Suyu Analizi.....	38
6.7.6.3	Deniz Suyu Analizi	39
6.7.6.4	Toprak Örneği Analizleri	39
6.7.6.5	Bitki Örneği Analizi.....	40
7.	BULGULAR	42
7.1	Optimum Şartların Belirlenmesi.....	42
7.1.1	pH Etkisi	42
7.1.2	HNO ₃ Derişiminin Etkisi	43
7.1.3	Ligand Derişiminin Etkisi.....	44
7.1.4	NaCl Derişiminin Etkisi.....	45
7.1.5	CCl ₄ Hacminin Etkisi.....	46
7.2	Yabancı İyon Etkisi	47
7.3	Önderiştirme Deneyleri	48
7.4	Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması	49
7.5	Geliştirilen Yöntemin Analitik Özellikleri.....	50
7.6	Örnek Analizleri	51
7.6.1	Sentetik Deniz Suyu Analizi.....	51
7.6.2	Doğal Su Örneklerinin Analizi	51
7.6.3	Toprak Örneklerinin Analizi.....	52
7.6.4	Bitki Örneklerinin Analizi	53
8.	SONUÇ VE ÖNERİLER	55
8.1	Optimum Ekstraksiyon Şartlarının Belirlenmesi	55
8.1.1	pH' ın Etkisi	55
8.1.2	HNO ₃ Derişiminin Etkisi	55
8.1.3	Ligand Derişiminin Etkisi.....	56
8.1.4	NaCl Derişiminin Etkisi.....	56
8.1.5	CCl ₄ Hacminin Etkisi.....	56
8.2	Yabancı İyon Etkisi	57
8.3	Önderiştirme Deneyleri	57
8.4	Geliştirilen Yöntemin Örneklerde Uygulanması.....	58
8.4.1	Referans Örneklerin Analizi	58
8.4.2	Sentetik Deniz Suyu Analizi.....	59
8.4.3	Doğal Su Örneklerinin Analizi	59
8.4.4	Toprak Örneklerinin Analizi.....	59
8.4.5	Bitki Örneklerinin Analizi	60
8.5	Geliştirilen Yöntemin Literatürdeki Dispersif Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyon Yöntemleri İle Karşılaştırılması.....	60
9.	KAYNAKLAR.....	62

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi.....	16
Şekil 4.1: Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon prosedürü.....	26
Şekil 7.1: Cu (II) iyonlarının önderiştirilmesi üzerine pH' ın etkisi.....	42
Şekil 7.2: Cu (II) iyonlarının önderiştirilmesi üzerine HNO ₃ derişimini etkisi.....	43
Şekil 7.3: Ligand derişiminin kompleksleşme üzerine etkisi.....	44
Şekil 7.4: Ekstraksiyon verimine NaCl derişiminin etkisi.....	45
Şekil 7.5: Ekstraksiyon verimine CCl ₄ hacminin etkisi.....	46
Şekil 7.6: Cu (II)' nin kalibrasyon grafiği.....	50

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1: Bazı ağır metallerin ekolojik yönden sınıflandırılması.....	2
Tablo 1.2: Endüstride en çok kullanılan ağır metaller	3
Tablo 2.1: FAO-WHO Birleşik Gıda Kodeksi' nin önerdiği eser element miktarları.....	6
Tablo 3.1: Bakır elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	9
Tablo 6.1: Metal iyonları ve markaları.....	30
Tablo 6.2: Anyonlar ve markalar.....	30
Tablo 6.3: Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler.....	31
Tablo 6.4: İnorganik asit ve bazlar.....	31
Tablo 6.5: pH değerlerine göre kullanılan tampon sistemleri.....	32
Tablo 7.1: Cu (II) iyonlarının önderiştirilmesi üzerine pH' ın etkisi.....	42
Tablo 7.2: Cu (II) iyonlarının önderiştirilmesi üzerine HNO ₃ derişiminin etkisi.....	43
Tablo 7.3: Ligand derişiminin kompleksleşme üzerine etkisi.....	44
Tablo 7.4: Ekstraksiyon verimine NaCl derişiminin etkisi.....	45
Tablo 7.5: Ekstraksiyon verimine CCl ₄ hacminin etkisi.....	46
Tablo 7.6: Yabancı iyon etkisi.....	47
Tablo 7.7: Beş kat önderiştirme yapılarak elde edilen sonuçlar.....	48
Tablo 7.8: On kat önderiştirme yapılarak elde edilen sonuçlar.....	48
Tablo 7.9: On kat önderiştirme yapılarak elde edilen sonuçlar.....	48
Tablo 7.10: Yirmi kat önderiştirme yapılarak elde edilen sonuçlar.....	49
Tablo 7.11: Cu (II) için kalibrasyon değerleri.....	49

Tablo 7.12: Sentetik deniz suyu içerisinde bulunan sonuçlar.....	51
Tablo 7.13: Doğal su örneklerinde bulunan sonuçlar.....	52
Tablo 7.14: Toprak örneklerinde bulunan sonuçlar.....	52
Tablo 7.15: LGC 6156 Referans sediment örneği içinde toplam Cu(II) miktarının belirlenmesi.....	53
Tablo 7.16: Bitki örneklerinde bulunan sonuçlar.....	53
Tablo 7.17: NBS /572 Referan örneği içinde toplam Cu(II) miktarının belirlenmesi.....	54
Tablo 8.1: Standart referans maddelerin analiz sonuçlarının t-testi ile incelenmesi.....	58
Tablo 8.2: Geliştirilen yöntemlerin literatürdeki Dispersif Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyon teknikleri ile karşılaştırılması.....	61

SEMBOL LİSTESİ

R : Geri kazanım

%R : Yüzde Geri Kazanım

K : Önderiştirme Katsayısı

S_{bl} : Körün Standart Sapması

m : Kalibrasyon Grafiğinin Eğimi

ppm : Parts per million

R² : Korelasyon Katsayısının Karesi

LOD : Gözlenebilme Sınırı (Limit of dedection)

LOQ : Tayin Sınırı (Limit of quantification)

%BSS : Yüzde Bağlı Standart Sapma

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimimin her aşamasında bilgi ve önerileri ile çalışmalarına yön veren ve her konuda destek olan, yüksek lisans tezimin hazırlanmasında büyük ilgi, destek ve yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım Hocam Sayın Prof. Dr. Derya KARA FISHER' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez çalışmalarım esnasında ilgi, destek ve yardımlarını gördüğüm özellikle FAAS ile çalışmalarım sırasında özveriyle yardımda bulunan Hocam Araştırma Görevlisi Cennet KARADAŞ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hayatıma ayrı bir anlam katan ve katacak olan, çalışmalarım süresince sıkıntılarımın aşılmasında yardımcı olup dertlerimi paylaşan, desteğini yanımda hissettiğim nişanlım Sancar ACAR' a sonsuz teşekkürler.

Beni her zaman destekleyen, yüzümü güldüren, sıkıntılarımı paylaşan, manevi ve maddi desteğiyle arkamda olan, canım annem Kadriye ŞAFAK' a, sevgili babam Mutlu KANTÜNER' e ve biricik kardeşim Damla KANTÜNER' e çok teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Antik çağlarda metal cevherleri işlenmeye başlandığından beri metaller insan faaliyetleri sonucu olarak doğal çevrimler dışında atmosfere yayılmaya başlamışlardır. Yüzyıllar boyunca insanlar ağır metalleri etkilerini bilmeden takı, silah, su borusu gibi amaçlar için kullanmışlardır. Sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren kömürlerin yakılmaya başlanması endüstri bölgelerindeki ağır metal kirliliğini aşırı boyutlara ulaştırmış ve ağır metal kirliliğinden kaynaklanan zehirlenmeler ortaya çıkmıştır [1].

İlk tanımlanan zehirlenmeler Japonya' da ortaya çıkmıştır. 1932' den itibaren, Japonya' da Chisso's kimyasalları tarafından cıva içeren lağım Minimata sahiline serbest bırakılmış ve cıva deniz ürünlerinde birikmiştir. 1952' de, cıva zehirlenmesinin ilk kanıtı Japonya' da Minimata nüfusunda ortaya çıkmıştır ve bunun nedeni cıva ile kirlenmiş balıkların tüketimidir. 1950' lerde toplam 500 ölüm vakası kaydedilmiştir. Ondan sonra; Japonya, endüstri aleminin en katı çevresel kanunlarını çıkarmıştır ve hastalık da Minimata Sendromu olarak bilinmektedir.

Ağır metal terimi fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g / cm^3 ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko olmak üzere 60' dan fazla metal dahildir. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde kararlı bileşikler olarak veya silikatlar içinde hapsedilmiş olarak bulunurlar. Her ne kadar metallerin yoğunluk değeri üzerinden hareketle ekolojik sistem üzerindeki etkileri tanımlanmaya / gruplandırılmaya çalışılıyorsa da gerçekte metallerin yoğunluk değerleri onların biyolojik etkilerini tanımlamaktan çok uzaktır. [3].

Ağır metaller yerkabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Bozulmaz ve yok edilemezler. Küçük bir miktara kadar vücudumuza gıdalar, içme suyu ve hava yolu ile girerler. Eser elementler gibi bazı ağır metaller (örneğin bakır, selenyum, çinko) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmesi için gereklidirler. Bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda toksik olabilirler.

Tablo 1.1: Bazı ağır metallerin ekolojik yönden sınıflandırılması

Elementler	Özgül Ağırlık g / cm ³	Bitki ve Hayvan İçin Gereklilik	Kirletici Olup Olmadığı
Ag (gümüş)	10,05	-	K
Cd (kadminyum)	8,7	-	K
Cr (krom)	7,2	G	K
Co (kobalt)	8,9	G	K
Cu (bakır)	8,9	G	K
Fe (demir)	7,9	G	K
Hg (cıva)	13,6	-	K
Mn (mangan)	7,4	G	K
Pb (kurşun)	11,3	-	K
Mo (molibden)	10,2	G	K
Ni (nikel)	8,9	G	K
U (uranyum)	19,1	G	K
V (vanatyum)	6,1	G	K
Zn (çinko)	7,1	G	K

Ağır metaller tehlikelidir çünkü bir organizmada biyobirikme potansiyelleri vardır. Biyobirikim zamanla biyolojik bir organizmada bir kimyasal konsantrasyonun, kimyasalın doğadaki konsantrasyonuyla karşılaştırıldığında artması demektir. . Örneğin demir metali Fe (II) formunda iken vücutta absorblanır ve bu absorblanma günlük ihtiyaçtan fazla olursa vücutta birikime sebep olur. Bileşikler herhangi bir zamanda canlı organizmalarda birikebilirler.Onların vücuda alınmaları ve depolanmaları metabolize edilmeleri veya atılmalarından daha hızlıdır ve bunun sonucunda da canlıların farklı dokularında birikebilirler.

Endüstriyel ürünlerde ağır metal kullanımı son yıllarda hızla artmış ve buna bağlı olarak insanlar ve çevre üzerindeki etkisi de tehlikeli değerlere ulaşmıştır. Günlük hayatta o kadar çok ağır metal içeren ürün kullanıyoruz ki şimdilik bunlardan kurtulmamız mümkün gözüküyor. Cıva-amalgam diş dolgusu, kurşunlu boya, musluk suyu, yiyecek prosesleri, kimyasal tortu ve kişisel bakım ürünleri (kozmetik ürünleri, şampuan, saç ürünleri, gargara sıvısı, diş macunu vb.) her gün

kullandıklarımızdan sadece birkaçıdır. Bunun yanında insanlar evde, dışarıda, birçok iş sahasında her gün ağır metallerin etkisine maruz kalmaktadır.

Son yıllarda artan pil kullanımı insan sağlığı ve çevre için potansiyel tehlike oluşturmaktadır. Evlerde, işyerlerinde, ulaşımda ve sanayide önemli miktarda pil kullanılmaktadır. Piller, motorlarda, elektronik cihazlarda, saatlerde, kameralarda, hesap makinelerinde, işitme aletlerinde, kablosuz telefonlarda, oyuncaklarda vb. yerlerde geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Kullanım süresi dolan pillerin kullanıcılar tarafından bilinçsizce bertaraf edilmesinin sonucu, çevreye önemli derecede ağır metal dağılmakta, bu da insan hayatını tehdit etmektedir.

Ağır metallerin doğaya yayılımında en önemli etkenler sanayi kuruluşlarıdır. Birçok ağır metal sanayide kullanılmakta ve atık olarak doğaya karışabilmektedir. Tablo 1.2' de farklı sektörlerden çevreye hangi ağır metallerin yayıldığını gösteren örnekler verilmektedir.

Tablo 1.2: Endüstride en çok kullanılan ağır metaller

Endüstri Dalı	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Ni	Zn	Sn
Kağıt, karton ve selüloz sanayi		X	X		X		X	X	X	
Organik kimyasallar ve petrokimya	X	X		X	X		X		X	X
Alkaliler, klor, inorganik kimyasallar	X	X		X	X		X		X	X
Gübreler	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Petrol rafineleri	X	X	X	X			X	X	X	
Demir-çelik dökümhaneleri	X	X	X	X	X		X	X	X	X
Demir-çelik dışındaki metal sanayi	X	X	X		X		X		X	
Motorlu taşıt ve uçak kaplaması	X	X	X		X			X		
Cam, çimento ve asbest üretimi		X								

Atık sulardaki ağır metallerin bir kısmı arıtma çamurunda bulunurlar. Çözünmüş kısımlar ise yüzey suları ile içme ve kullanma sularına ve diğer besin kaynaklarına ulaşabilirler. Havaya, toprağa ve suya karışan metaller bitkiler ve

hayvanlar üzerinden besin zinciri ile insanlar üzerine ulaşmaktadır. Bunun dışında sular ya da aerosal olarak toz şeklinde de insanları etkilemektedir. Ağır metallerin en göze çarpan özellikleri arasında vücuttan atılmadıkları ve çeşitli dokularda (yağ dokusu, kemik vb.) biriktikleri gözlenir. Vücutta bulunan metal konsantrasyonları eşik değerleri aştığı andan itibaren zararlı etkileri gözlenmeye başlar. Ancak etkileri konsantrasyonları yanında, metal iyonunun yapısına, çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekli, çevrede bulunma sıklığı, lokal pH değerine bağlıdır. Bu nedenle özellikle düzenli olarak tüketildiğinden dolayı içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği maksimum konsantrasyon sınır değerleri sınırlanmıştır ve yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunludur [6].

Metaller insan vücuduna solunum yolu, ağız yolu ve deri yolu ile girebilirler. Girdikleri yol aynı zamanda yarattıkları etkileri de yönlendirmektedir. Toksik etkilerini fizyolojik fonksiyonlar için gerekli olan bir veya daha fazla reaktif gruplarla birleşerek açığa çıkarırlar [7,8].

Genel olarak oluşturdukları etkileri sistemler açısından ele aldığımızda ise;

- Kimyasal reaksiyonlara etki edenler,
- Fizyolojik ve taşıyım sistemlerine etki edenler,
- Kanserojen ve mutojen olarak yapı taşlarına etki edenler,
- Allerjen olarak etki edenler,
- Spesifik etki edenler olarak sayılabilir

2. ESER ELEMENTLER

Eser element terimi, mg L^{-1} ya da $\mu\text{g mL}^{-1}$ düzeyindeki element derişimi olarak tanımlanır. Eser terimi, çok küçük analit miktarını belirtmekte ise de, çok küçük miktardan anlaşılan farklı kavramlar vardır. Genel olarak % 10-2 – 10-6 aralığına eser, %10-6' dan daha küçük analitik derişimlerine ultra eser denilmektedir.

Elementler için en çok kullanılan sınıflandırma “Makro” ve “Mikro” besin elementi olarak yapılan sınıflandırmadır. Bitki besin elementlerinden karbon (C), oksijen (O), hidrojen (H) organik maddede bulunan elementler, azot(N), fosfor (P), potasyum (K), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg) ve kükürt (S) makro besin elementleri, demir (Fe), mangan (Mn), çinko (Zn), bakır (Cu), bor (B), molibden (Mo), klor (Cl), sodyum (Na), kobalt (Co), silisyum (Si), nikel (Ni), vanadyum(V), ve alüminyum (Al) mikro besin elementleri olarak tanımlanmıştır [9].

Bu eser elementler tanımlanabilmiş özellik ve önem durumlarına göre iki grupta değerlendirilmektedir. Birinci grubu oluşturan Demir (Fe), Çinko (Zn), Iyot (I), Bakır (Cu), Manganez (Mn), Krom (Cr), Kobalt (Co), Selenyum (Se), Molibden (Mo) ve Flor (F) mutlaka bulunması gereken esansiyel elementlerdir. İkinci gruptaki Silisyum (Si), Vanadyum (V), Nikel (Ni), Kalay (Sn), Kadmiyum (Cd), Arsenik (As), Alüminyum (Al) ve Bor (B) organizmada çok daha düşük düzeyde bulunan esansiyel olmalarına rağmen fonksiyon ve mekanizmaları henüz kesinleşmemiş minerallerdir.

Organizmadaki yararlı elementler eser miktarlarda bulunsalar bile, biyolojik bakımdan önemli rol oynarlar. Bu elementlerin yetersiz ya da eksik alınmaları halinde vücutta bir takım hastalıklara sebep olmaktadır. Belirli miktarların altında zehirli olmayan ve vücut için gerekli olan eser elementler yeterli miktardan fazla alınmaları halinde zehir etkisi göstermektedir. Zehir etkisi olan elementler belirli miktardan fazla alındıklarında sağlık üzerinde olumsuz etki yapmakta, zehirlenmelere sebep olmakta ve hatta ölümlerle sonuçlanabilmektedir. Son yıllarda halk sağlığı kuruluşları, gıdalara buluşan zehirli metallerin insanlar üzerindeki zararına dikkat çekerek, çalışmalarını yoğunlaştırmışlardır. Gıda Tarım Örgütü

(FAO) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) bünyesindeki Gıda Kodeks Komisyonu günümüz teknolojisinin olanaklarını da dikkate alarak çeşitli gıdalarda ve kişilerin bünyelerinde bulundurabilecekleri maksimum dozdaki metal miktarlarını saptamışlardır [12]. Bu saptamalarda gıda maddelerinin çeşidi ve çevresel etmenlerin göz önüne alındığı belirtilmiştir.

Tablo 2.1: FAO-WHO Birleşik Gıda Kodeksi' nin önerdiği eser element miktarları

Ağır metal	Gıdalarda bulunabilecek maksimum miktar	Vücut ağırlığı (v.a) başına alınabilecek maksimum miktar
Kalay	150-250 mg kg ⁻¹	20 mg kg ⁻¹ v.a (günlük)
Arsenik	0,1-2,0 mg kg ⁻¹	0,002 mg kg ⁻¹ v.a (günlük)
Cıva	Kodeks tarafından henüz belirlenmemiş	Toplam Hg 0,005 mg/kg v.a Metil Hg 0,0033 mg kg ⁻¹ v.a (haftalık)
Kadmiyum	Kodeks tarafından henüz belirlenmemiş	0,0067-0,0083 mg kg ⁻¹ v.a (haftalık)
Kurşun	0,1-2,0 mg kg ⁻¹	0,005 mg kg ⁻¹ v.a (haftalık)
Bakır	0,1-5,0* mg kg ⁻¹	0,005-0,5 mg kg ⁻¹ v.a (günlük)
Demir	1,5-15* mg kg ⁻¹	0,8 mg kg ⁻¹ v.a (günlük)
Çinko	5 mg kg ⁻¹ *	0,3-1,0 mg kg ⁻¹ v.a (günlük)

*Fe, Cu, Zn
nun toplamı

20 mg kg⁻¹

v.a= vücut ağırlığı

2.1 Eser Elementlerin Alıcı Ortamlardaki Etkileri

Eser elementler biyolojik prosesleri katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Örneğin bakır hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının vazgeçilmez parçasıdır. Buna karşın yaşamsal olmayan eser elementler çok düşük

konsantrasyonda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan cıvadır. Bir eser elementin yaşamsal olup olmadığı dikkate alınan organizmaya da bağlıdır. Örneğin nikel bitkiler açısından zehir etkisi gösterirken, hayvanlarda eser element olarak bulunması gerekir.

2.2 Eser Elementlerin Toprağa Etkisi

Eser elementlerin toprakta birikmesinin sadece toprak verimliliği ve ekosistemin fonksiyonları üzerinde değil aynı zamanda besin zinciri yoluyla hayvan ve insan sağlığı üzerinde de önemli etkileri vardır. Toprakdaki eser element kirliliği, endüstri ve madencilik aktivitelerinin gelişmesiyle ve atık suyla yapılan sulamaların ve arıtma çamuru uygulamalarının yaygınlaşmasıyla global bir problem haline almıştır. Kirlenmiş toprağın kompleks fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri ile kirleticilerin toprak ortamındaki davranış ve ilişkilerine ait bilgilerin sınırlı olması gibi faktörler, temizleme faaliyetlerinin maliyetlerinin yükselmesinin yanı sıra klasik atık bertaraf teknolojilerinin uygulanmasını da sınırlı boyutlarda kalmasına sebep olmuştur.

2.3 Eser Elementlerin Sudaki Etkileri

Su kirliliği altmışlı yıllarda hem okyanus hem de kara sularında endişe verici boyutlara ulaşmıştır. Su kirliliğinin artması endüstri alanındaki büyümeyi çok iyi bir şekilde yansıtmaktadır. 19. yy.' ın başlarında Türkiye ve Avrupa' da birçok ülkede lağım suları nehirlerle akıtılmaya başlamış ve böylece yalnız büyük ırmaklar kirlenmekle kalmamış aynı zamanda yer altı suları da kirlenmiştir. Bu olaylar sonucu sanayi ve tarımda kullanılan sular ile evlerde kullanılan sular önemli sayılabilecek ölçüde kirlenmiştir.

Eser element gibi kimyasal kirleticilerin suda yaşayan canlılarda yarattığı toksik, akut, kronik ve doğrudan etkilerinin yanı sıra, dolaylı fizyolojik etkileri de olmaktadır. Bu tür kirleticiler, canlı kaynakların yumurta larvalarını ve genç bireylerini çok daha fazla etkilemektedir. Canlı kaynakların sürdürülebilir üretimleri

ve nesillerini devam ettirmeleri tehlikeye girmektedir. Fizyolojik etkileri şöyle sıralayabiliriz: planktonlarda hücre bölünmesinin gecikmesi ve engellenmesi, kabuklularda beslenme alışkanlıklarının değişmesi, balıklarda anormal yumurtlama ve yumurtlama dönemlerinin değişmesi, kanser tümörlerinin oluşumu gibi etkiler yapmaktadır. Pb, Hg, Cu, Zn gibi ağır metaller suda çok az miktarlarda bulunurlar. Bunların hepsi su hayvanları için zehir etkisi gösterir. Çoğu 1 ppm sınırında öldürücüdür.

Eser elementlerin zehirliliği pH, çözünmüş oksijen, sıcaklık, balığın büyüklüğüne oranla çözeltilinin hacmi, çözeltilinin yenilenme frekansı, çözeltideki diğer maddeler ve sinerjik etki gibi faktörlere bağlıdır. Suyun pH' ı en önemli faktör olabilir. Eser elementlerin destile ve yumuşak sularda sert ve bazik sulara göre daha toksik olduğu sanılmaktadır. Sıcaklık artışı eser elementlerin balıklara karşı olan zehirliliğini artırır. Kurşun tuzlarının zehirliliği su miktarı azaldıkça ve balığın büyüklüğü arttıkça azalır. Ayrıca kurşun salgıyla balık üzerinde çöktürülerek zehirliliği giderilir.

2.4 Eser Elementlerin Canlılara Etkisi

Vücutta doğal olarak bulunan bazı metallerin sağlığımıza yararları vardır. Örneğin Fe kansızlığı önler, Zn ise 100'den fazla enzim reaksiyonunda yer alır. Metallerin normal olarak vücutta bulunma oranı çok düşüktür. Bu oran yükseldiği takdirde, vücutta zehir etkisi yapmaya başlarlar.

Eğer eser elementlerin vücudumuza giriş hızı, vücudumuzun onları dışarı atma hızından düşükse, zaman içinde vücudumuzda birikme yaparlar. Endüstriyel ürünlerin üretiminde eser metallerin yoğun bir biçimde kullanılması nedeniyle insanların eser metallere maruz kalma oranı son 50 yılda çok ciddi bir biçimde artmıştır. Cıvalı amalgam dolgular, boyalar ve musluk sularındaki kurşun, işlenmiş gıdalar kozmetik ürünleri, saç ürünleri ve diş macunundaki kimyasal kalıntılar nedeniyle insanlar her an eser metallerle iç içe yaşamaktadır.

3. BAKIR METALİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Bakır, sanayinin temel girdileri arasında yer alan önemli metallere biridir. Günümüzde yıllık tüketimi 13 milyon tonun üzerine çıkan bakır en çok kullanılan ikinci metal durumuna gelmiştir. Bakıra olan devamlı talep artışı endüstrileşmedeki gelişmelerle orantılıdır. Uzak doğuda talep patlama noktasına gelmiştir. Gelecekte Güney Amerika ve Doğu Avrupa ülkelerinin bakıra olan taleplerinde önemli artışlar olacağı tahmin edilmektedir. Bu bakımdan günümüzde en fazla aranan maden bakır olup, büyük madencilik firmalarının arama programlarında bakır en başta yer almaktadır.

3.1 Bakırın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bakır doğada az miktarda, genellikle sülfürlü, oksitli ve kompleks halde bulunur. Yerkürenin kayaları içerisinde renkli metallere en çok bulunanıdır. (%0.005 - 0.015). Yerkürenin yapısına alüminyum (%8) ve demirden (%8) sonra en fazla katılan metaldir (%0.01). Bakır' ın sertliği 2,5-3,0 ergime sıcaklığı 43 kcal ve elektrik iletme özelliği %99,95 olup diğer özellikleri Tablo 3.1' de belirtilmiştir.

Tablo 3.1: Bakır elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Atom Numarası	29	Atom Ağırlığı	63,54
Kaynama Noktası	2595 °C	Oksitlenme Derecesi	02:01
Erime Noktası	1083 °C	Sembolü	Cu
Yoğunluk	8,93	Elektron Dağılımı	4s ¹ 3d ¹⁰

Bakır metal su veya buhar ile bozunmaz dolayısıyla korozyona karşı oldukça dayanıklıdır [13].

3.2 Bakırın Kullanım Alanları

Bakır, üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bakırın en önemli kullanım alanı, elektrik elektronik sanayidir. Elektrik iletkenliği çok yüksektir. Çok iyi ısı iletkenliği nedeniyle de kazan, imbik, mutfak takımları, ısı değiştirgeci ve benzeri yerlerde bakırdan yararlanılır. Atmosfer aşındırmasına karşı yeterli mekanik dayanıklılık nedeniyle kanalizasyon ve çatı levhası gibi yerlerde de kullanılır [15,16].

Saf bakır, özellikle elektrik sanayisinde kullanılırken kullanım alanlarına göre kimi değişiklikleri yapılarak bakırın özelliklerinden yararlanılabilir. Gerek sıvı, gerek katı halde bakırla birçok element çözelti verdiğinden uzun zamandan beri, çeşitli özellikler gösteren bakır alaşımlarından faydalanılmıştır. Bakıra başka elementlerin katılması, elektrik ve ısı iletkenliğini düşürür, fakat mekanik dayanım özelliklerini arttırır. Özellikle de tuzlu ortamlardaki aşındırıcı etkiye karşı dayanıklılığı artar [17]. Sanayide kullanılan başlıca bakır alaşımları şunlardır: bronz, pirinç, alüminyum bronz veya alüminyumlu bakır, alman gümüşü, monel, berilyumlu bronz veya berilyumlu bakırlar, kromlu bakır, silisyumlu bakır veya silisyumlu bronz. Tarımda, su yosunu öldürücü olarak kullanılır. Şekerlerle yapılan analitik kimya testlerinde kullanılan Fehling çözeltisi gibi çeşitli bileşimler de bakır içerir.

Sanayide kullanılan bakırın birçoğu atık olarak toprağa ve suya boşaltılmaktadır. Bu da çevrede ağır metal kirliliğine sebep olur. En çok bakır atık üreten endüstri kolları sırasıyla:

1. Bakır madeninin işleyen ve eriten fabrikalar
2. Demir dışı madenlerin eritildiği endüstriler
3. Plastik endüstrisi
4. Patlama ocakları, çelik endüstrisi
5. Kümes hayvanları kesimi yapılan yerler
6. Bakır madeni çıkartılması
7. Organik kimya endüstrisi
8. Yem sanayi
9. İnorganik kimya endüstrisi

3.3 Bakırın Yararlı Etkileri

Bakırın vücuttaki rolü 19. yüzyıldan beri bilinmektedir. Bakırın vücudumuzdaki miktarı çok düşük de olsa, bu değer normal vücut işlevleri için son derece önemlidir.

Organizmaya, bakır birçok yönden gereklidir. Öncelikle bu element birçok önemli enzimin bileşimine girer. Bu sayede kanın, damarların, kırıların ve kemiklerin yapımında görev alır. Bakırdan yoksun bir beslenme, zayıflık ve kan damarları ile kemiklerde narinliğe yol açar. Bundan başka, sinirleri saran koruyucu kılıfın oluşumu da vücuttaki bakır miktarına bağlıdır. Bakır eksikliği halinde, sinir sisteminde sinir impulslarının gereği şekilde iletilmemesine yol açan bozukluklar ortaya çıkar. Öte yandan, bakır elementi vücudumuzu güneşin zarar verici morötesi ışınlarından korur. Çünkü rengini koyulaştırarak deriyi mor ötesi ışınlardan koruyan melanin pigmentinin oluşmasını sağlayan enzimin bir parçasını da bakır elementi oluşturur [16].

Bakır elementi pek çok enzimin bir parçası olduğundan, bu elementten yoksunluk ciddi hastalıklara yol açabilmektedir. Sağlıklı bir yaşam için her gün bakır almak gerekir. Vücudun günlük bakır ihtiyacı 1,5 – 3 mg arasında değişir. Bakır, vücut tarafından zor emilen bir maddedir. Besinlerdeki bakırın ancak %5' i vücut tarafından emilir. Zeytin, badem, fındık, ceviz, taze ve kuru üzüm, arpa, tam buğday ekmeği, bal, kuzu ciğeri, portakal, pancar, pekmez, brokoli, fasulye ve bezelye gibi besin kaynaklarında bol miktarda bulunan bakır vücuda alındıktan sonra indirgenmiş halde (Cu(I)) duramaz. Bu mineral elektron kaybederek Cu (II) 'ye dönüşür ve çok amaçlı fonksiyonlar için tüm canlı organizmalar tarafından kullanılır [18].

Bakırın insan vücudundaki pek çok organın çalışması veya enzimlerin üretilmesi bakımından büyük önemi vardır:

1. Birçok enzimin fonksiyonunu ve kalbin çalışmasını düzenler.
2. Kırık kemiklerin kaynamasını hızlandırır.
3. Vücut dokusunun yenilenmesinde ve kemik yapısının sağlamlığının artmasında görevli enzimler için gereklidir.
4. Alerji ve inflamasyonu kontrol eden histaminaz enziminin görevinde etkilidir.

5. Protein sentezlenmesinde ve enerji üretiminde görev alır.
6. Oksijen taşıyıcı görev yapan hemoglobin formasyonunda katalizör görevi görür ve hemoglobine bağlı demirin korunmasında görev alır.
7. Çinko ve C vitamininin kullanımı için gereklidir.
8. Alyuvarların oluşumuna katkıda bulunur.
9. Beyin, sinir sistemi ve bağ dokusu sağlığı için bakır miktarı çok önemlidir.
10. Saç ve deri sağlığı için faydalıdır. Çünkü saçtaki keratin dokusu ve pigmentlerin yapımında görevli tirozinaz için bakır gereklidir.

İşte bakırın taşıdığı bu önem nedeniyle insan vücudundaki miktarı çok önemlidir.

3.4 Bakırın Zararlı Etkileri

İnsanların yüksek konsantrasyonlarda bakırı orantılı olarak idare edebilmelerine rağmen, çok fazla bakır sağlık problemlerine yol açabilir.

Bakır çok yaygın kullanılan bir metal olmakla birlikte alınan bakır vücuttan atılmadığında Wilson hastalığına neden olmaktadır. Bakırın neden olduğu bu hastalık, bir çok organda ve dokuda özellikle de karaciğerde, beyinde ve gözde zehir etkisi yapabilecek seviyelerde bakır depolanması ile karakterize edilir. Bakırın emilimi ve karaciğere taşınması ile ilgili başlangıç basamakları normaldir. Fakat emilen bakır, seruloplazmin şekilde dolaşıma giremez ve bakırın safraya atılımı belirgin özellikte azalmıştır. Bakırın karaciğerde birikimi hızla artarak, toksik karaciğer hasarına yol açar. Bu hasar bakırın serbest radikal oluşumunu artırıcı etkisiyle hücrel proteinlerin sülfidril gruplarına bağlanmasıyla ve hepatik metallo enzimlerden diğer metalleri ayırmasıyla oluşur. Genelde beş yaşına gelen bir hastada, seruloplazmine bağlı olmayan bakır dolaşıma yayılarak hemolize uğrar ve beyin, kornea, böbrekler, kemik, eklemler, paratiroidler gibi bölgelerde patolojik değişimlere neden olur. Bu sırada bakırın idrarla atılımı belirgin şekilde artmıştır. Wilson hastalığı karaciğerdeki hafif veya şiddetli değişikliklerle kendini gösterir. Bu değişiklikler sırasıyla hafif ya da orta şiddette izlenen yağlı değişim, akut hepatit, kronik hepatit ve sirozdur.

Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapılı canlılar için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri fungusit, biosit, anti-bakteriyel madde ve böcek zehri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılır.

Akut bakır zehirlenmesi seyrek olarak gözlenir. Genelde yiyecek ve içeceklere kazara bakır ihtiva eden maddelerin karışmasıyla veya kasten bakır tuzlarının yutulması sonucu zehirlenme gerçekleşir ve “bakır çalığı” olarak bilinir.

Ağız yoluyla alındığında akut zehirlenme insanlarda, 100 mg kg^{-1} dir, ancak 600 mg kg^{-1} a kadar emilim olduğunda dahi tedavisi mümkündür. İş yerlerinde havadaki bakır tozları için sınır değer 1 mg / m^3 ’dür. Ayrıca alınan doza bağlı koma durumuna ve ölümlere sebebiyet verebilir. İçme sularında Dünya Sağlık Örgütü tarafından açıklanan sınır değeri 2 mg L^{-1} ’ dir. Gün içinde alınabilen maksimum bakır değeri kadınlarda 12 mg gün^{-1} , erkeklerde 10 mg gün^{-1} , 6 – 10 yaş grubu çocuklarda ise 3 mg gün^{-1} ’ dür.

Bakırdan tesisata sahip evlerde yaşayan kişiler çoğu kişiye oranla daha fazla bakır miktarına maruz kalmaktadırlar, çünkü bakır, korozyona uğramış borulardan içme suyuna geçmektedir. Bakıra mesleki olarak maruz kalma sıklıkla olmaktadır. Çalışma ortamında bakır bulaşması metal ateşi olarak bilinen grip benzeri duruma neden olmaktadır.

Bakıra uzun süreli maruz kalma burun, ağız ve göz tahrişine ve baş ağrılarına, karın ağrılarına, baş dönmesine, kusmaya ve ishale neden olmaktadır. Bakırın kasten yüksek miktarda alımı karaciğer hasarlarına ve hatta ölüme bile neden olabilir. Uzun süreli yüksek konsantrasyonlardaki bakıra maruz kalma ile genç ergenlerde zekanın azalması arasında bir bağlantı olduğunu gösteren bilimsel makaleler bulunmaktadır.

3.5 Bakır Elementinin Analizi

Endüstrinin ve teknolojinin hızlı gelişimi bakır gibi eser element analizlerinin önemini arttırmıştır. Eser metal analizleri kimyada önemli olduğu kadar, biyoloji, tıp, fizik, çevre, ziraat bilimleri hammadde ve kalite kontrolünde de büyük bir öneme

sahiptir. Toprak, atmosfer, deniz suyu, mineraller, kayalar vb. ortamdaki eser elementler kimyasal çalışmalarla analiz edilmektedir. İnorganik eser analizler, fizik, sağlık bilimi ve endüstride çok önemlidir. Yüksek saflıktaki metallerde, yarı iletkenlerde eser safsızlıkların bulunması, bu maddelerin kimyasal dayanıklılıklarında olduğu kadar, elektriksel, manyetik, mekanik, nükleer ve optik özelliklerinde de büyük öneme sahiptir.

Eser element tayini terimi büyük miktarlardaki bileşenlerden oluşmuş bir ortam içindeki eser elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Eser elementler, buldukları ortamlarda çok küçük derişimde oldukları için, ancak aletli analiz yöntemleri kullanılarak analiz edilirler. Eser elementlerin buldukları ortamın bileşenleri tayin sırasında bozucu etki yapar. Ortam veya matriks, birçok bileşenden oluşabilir. Bunlar metallere, bileşikler, su, sulu çözeltiler, mineraller, çeşitli organik veya serum gibi biyolojik materyaller olabilir. Ortam, eser element tayinine etki etmiyorsa ve ortamdaki eser element derişimi tayin tekniği için yeterince yüksek ise, tayin için uygun bir ortamdır.

İz analizlerin yapılabilmesi için analiz yöntemlerinin belirtme ve saptama alt sınırlarının iyileştirilmesine yönelik çabalar günümüzde de büyük bir hızla sürmektedir. Bu amaçla yeni yöntemler geliştirilmekte ve var olanlara da kimi modifikasyonlar uygulanmaktadır. Bir örneğin içerdiği iz (eser) bileşenin saptanmasında ölçümlerdeki bağıl yanılmanın büyük olması yanında analitin örnek içinde homojen dağılmaması nedeniyle örnek alma ve hazırlama aşamaları da büyük önem taşımaktadır. İz analizlerde doğru, duyar ve tekrarlanabilir sonuçlara ulaşılabilmesi yalnızca ölçüm yönteminin amaca uygun olmasıyla başarılmaz. Uygulanan örnek hazırlama yönteminin hem örneğin kirlenmemesine ve analit kaybına izin vermemesi hem de analitin %100 oranında ölçülebilir forma dönüştürülmesini sağlaması gerekmektedir.

Bakır elementinin farklı örneklerde tayini amacı ile farklı yöntemler kullanılmıştır. Bunlar arasında UV-Görünür Bölge Spektrometresi, Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS), İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES), İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS), Voltametri, Moleküler Floresans Spektrometresi bulunmaktadır. Bu tezin kapsamında suda ve katı örneklerin yaş yakma yöntemi ile yapılan ekstraktlarından

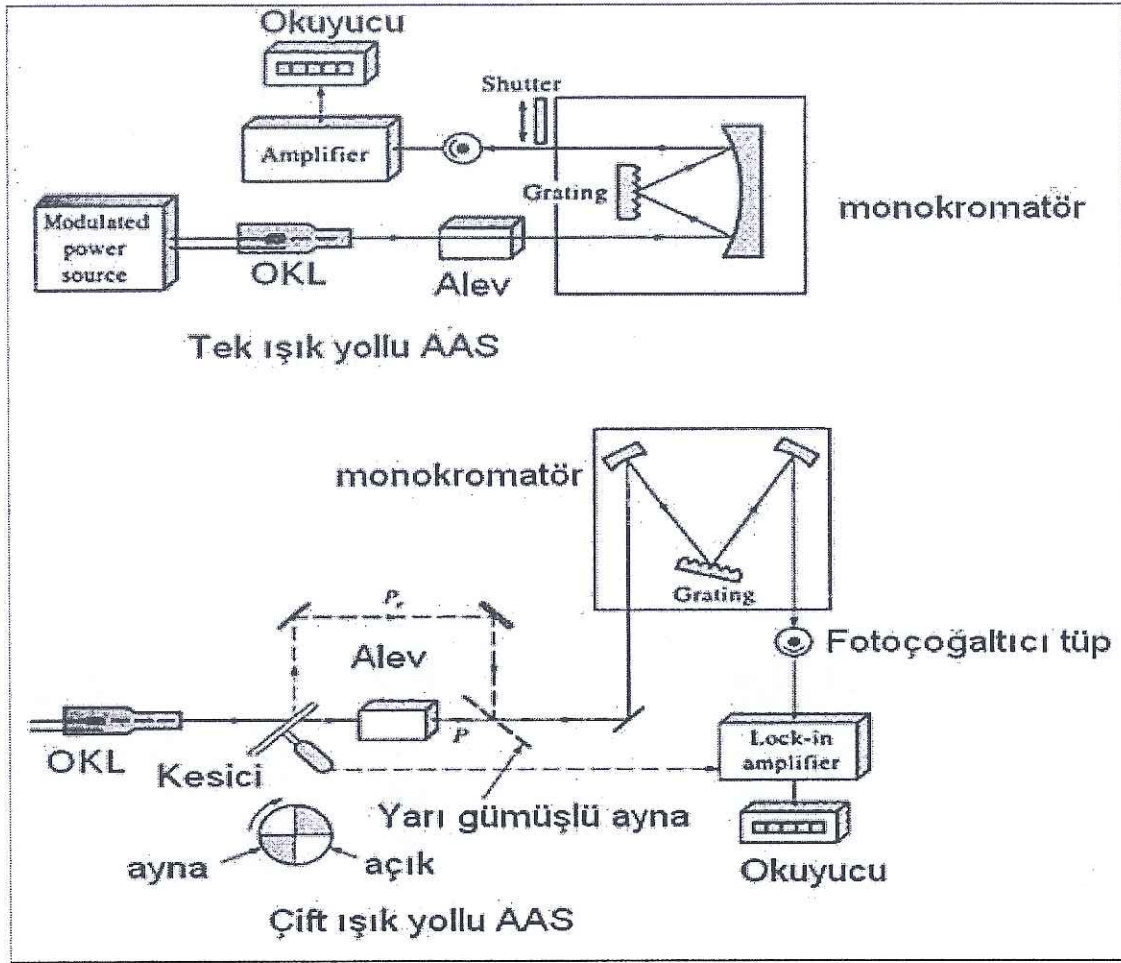
elde edilen çözeltilerdeki bakır iyonunun analizi için Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS) kullanıldığı için aşağıda bu yöntemle ilgili bilgi verilmiştir.

3.5.1 Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (FAAS)

Atomların ışık enerjisini soğurması olayı atomik absorpsiyon (soğurma) olarak tanımlanır. Temel enerji düzeyinde bulunan atom, $h\nu$ enerjili fotonu absorblayarak bir başka enerji düzeyine geçer.

Spektroskopi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasıdır. Spektroskopinin bilimsel ve faydalı olarak ele alınması, 1814 yılında Fraunhofer tarafından güneş spektrumunda kara çizgilerin keşfi ile başlar. Newton da Güneş ışığının spektrumunu incelemek istemiş, bu ışığın bir prizmadan geçirildiğinde renklerine ayrıldığını görmüştür.

Alev spektroskopisi serbest atomlar üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Serbest atomlar elde etmek için madde alevde ısıtılır. Bunun için çözelti haline getirilmiş olan inorganik madde özel bir düzenekte çok küçük kürecikler haline getirilerek alev içine püskürtülür. İnorganik madde bu sıcaklıkta atomlarına ayrışır. Alev içinde bulunan bir atom türünün başka kaynaktan alev içerisine gönderilen kendine has dalga boyundaki ışın demetini kısmen absorblaması ve geride kalan karakteristik ışın demetinin azalma derecesini ölçme üzerine kurulmuş olan spektroskopi dalına atomik absorpsiyon spektroskopisi ve bu ölçümün yapıldığı cihaza da ALEVLİ ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROFOTOMETRESİ denir.



Şekil 3.1: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi

AAS düzeneğinde ışık kaynağından çıkan ışın, absorblamanın gerçekleştiği alevli bölümden geçer. Absorblanan ışın monokromatör denilen kısımda değerlendirilerek (absorbans ölçülerek), gerekli veriler elektronik sisteme ya da kolları göstergeye veri olarak aktarılır.

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin ana bileşenleri, analitin absorplayacağı ışınları yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalgaboyunun diğer dalgaboylarından ayrıldığı monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür.

AAS de ışık kaynaklarının görevi numunedeki atomların absorplayacağı dalgaboyundaki ışınları yaymaktır. Dar çizgiler hem absorpsiyonda hem de emisyonunda tercih edilir. Çünkü dar çizgiler spektrumların örtüşmesinden kaynaklanan girişimi azaltır. Elementler çok dar dalga boyu aralığında ($\sim 0,002$ nm)

absorpsiyon yaparlar. Bu nedenle absorpsiyon hattından daha dar emisyon hattı veren bir kaynak kullanılmalıdır. Hidrojen ve tungsten lambası gibi sürekli ışın kaynağı kullanılmasıyla ölçülen absorpsiyon çok küçük olur. Çünkü sürekli ışık kaynakları belli bir aralıkta her dalga boyunda ışın yayarlar. Ve bu ışınların çok azı dar absorpsiyon hatlı atom tarafından absorplanabilir.

- Oyuk Katot lambası
- Elektrotsuz boşalım lambası

En yaygın olarak kullanılan Oyuk katot lambasıdır. Düşük basınçta (birkaç mmHg) neon veya argon gibi bir asal gazla doldurulmuş silindirik biçiminde lambalardır. Bunlarda kullanılan katot analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikeldir. Anot ile katot arasında 100-400 v gerilim uygulandığında asal gaz iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji seviyesine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda ışın yaparlar.

Hangi element analiz edilecekse o analite ait lamba takılır. AAS' nin dezavantajı her element için ayrı bir OKL gerektirmesidir. Birden fazla elementi aynı anda tayin edebilmek için incelenecek elementlerin alaşımlarını içeren lambalar tasarlanmıştır.

Elektrotsuz boşalım lambaları OKL'den daha büyük ışık şiddeti oluşturur. Bu lambalar elektrot içermez, analit elementini ve birkaç torr basınçta argon gibi inert gaz içeren kapalı kuvars bir tüptür. Radyo frekansı veya mikrodalga ışını ile lambanın içindeki atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır, bu iyonlar, analit atomlarına çarparak onları uyarır. Ancak bu tür lambaların performansı OKL'ler kadar iyi değildir.

Atomlaştırıcının en önemli görevi örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır. Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltisi

aleve havalı bir sisleştirici yardımıyla püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğünde çözücü buharlaşır. Buharlaşma hızı, damlacıkların boyutuna ve çözücü türüne bağılıdır. Organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır, birbirleriyle veya alev gazları ile tepkimelere girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısısız ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Atomlaşma alev içinde gerçekleştirilir. Bu amaçla kullanılan sistemlere yakıcı denir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, her element için o elemente özgü ışık yayan oyuk katot lambaları kullanılır. Bunun sonucu olarak monokromatörün baslıca görevi incelenen elementin emisyon hattını ışık kaynağının yaydığı öteki hatlardan ayırmaktır. AAS' de monokromatör olarak prizma veya şebeke kullanılır.

Işın enerjisini elektrik enerjisine çevirebilen aletlere alıcı (dedektör) denir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesinde baslıca foto çoğaltıcılar kullanılır. Foto çoğaltıcılar ışığa duyarlı bir katot, ardı ardına daha pozitif bir potansiyel gösteren bir seri dinot ve arasında bir anottan ibaret bir vakum fotoseldir.

Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi, elementel analizlerde kullanılan önemli bir araçtır. Örnekteki aranan elementler, o elemente has dalga boyundaki ışığı soğurması yardımıyla bulunmaktadır. Katot lambada, aranan elementin dalga boyu genelde elementin kendisinin uyarılması ile elde edildiği için, örnekteki miktarlar için keskin sonuçlar verebilmektedir. Genellikle metaller için kullanılır.

AAS kimyasal işlem laboratuvar analizlerinde kullanıldığı gibi, günlük hayatta su kirliliği, toprak kirliliği ve hava kirliliği oluşturan elementlerin limit miktarları doğrultusunda uyumluluk analizleri yapmakta kullanılmaktadır.

4. ÖNDERİŞTİRME

Analizi yapılacak örneklerde analitiksel yöntemle tayin edilemeyecek kadar küçük derişimlerde bulunan elementleri analitiksel yöntemle ölçülebilecek seviyeye getirmek için birçok önderiştirme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemlere çözücü ekstraksiyonu, çöktürme, katı yüzey üzerinde adsorpsiyon, iyon değişimi, flotasyon gibi yöntemler örnek olarak verilebilir.

Ayırma, bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında değişik oranda dağılması esasına dayanır. Bütün ayırma yöntemlerinde katı-sıvı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz ve katı-gaz şeklinde olabilen iki faz bulunmaktadır. Genel olarak eser element çalışmalarında ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır. Bunlar şöyle sıralanabilir:

1-Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır (makro-mikro ayırma).

2-Eser bileşenler katı veya çözülmüş numuneden kurtarılırken, ana bileşen çözeltide kalır (mikro-makro ayırma).

3-Eser bileşenler diğer eser bileşenlerden ayrılır (mikro-mikro ayırma).

Ana bileşen ayrılırken beraberinde eser elementleri de sürükleyebileceği için eser analizde ilk uygulamaya pek rastlanmaz. Özellikle ikinci uygulama olmak üzere, diğer iki uygulama eser element analizlerinde daha çok kullanılmaktadır. Eser elementlerin birbirleri üzerine girişimleri (örneğin, spektral girişimler) varsa, eser bileşenlerin birbirlerinden ayrılmaları gerekebilir.

Eser element analizinde doğrudan analizi, kompleks oluşumu ve ortam farklı şekillerde etkiler [26]. Bununla birlikte bazı analitler analizin tayin sınırına yakın ya da altındadır. Önderiştirme bu sorunları çözerek kolay bir analiz sağlar [27].

Eser element analizlerinde kullanılan ayırma ve önderiştirme yöntemleri ile yapılan tayinlerde sağlanan gelişmeler ise şöyledir:

1- Eser element derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi genişletilir.

2- Yöntemin duyarlılığının artması için eser elementin uygun ortama alınmasıyla, ortamdaki gelebilecek girişimler giderilir.

3- Büyük numune miktarları ile çalışılabildiği için numunenin homojen olmayışından kaynaklanan hatalar engellenir.

4- Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen ortam (matriks) içine alındığından, standartlar ile numune ortamını benzetmek kolaylaşır.

5- Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimleri azalır.

6- Seçimlilik artar.

Eser elementlerin önderiştirme işlemlerinde önderiştirme verimliliği, geri kazanım ve önderiştirme katsayısı terimleri ile ifade edilir. Geri kazanım (R), eser elementin birinci ortamdan ayrılmasının bir ölçüsü olup, ikinci ortama çekilen miktarının numunedeki başlangıç miktarına oranıdır. Eşitlik olarak;

$$R = q_c / q_s \quad (1.1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, eser elementin ikinci ortamdaki miktarı q_c , numunedeki miktarı ise q_s ' dir. İdeal bir ayırmada R, %100 olmalıdır, fakat uygulamada %99' dan daha büyük geri kazanım verimine ulaşmak her zaman mümkün değildir. Düşük derişimlerle çalışıldığında, %90 veya %95' lik geri kazanım verimleri yeterlidir [28]. Yüzde geri kazanım ise;

$$\% R = (q_c / q_s) \cdot 100 \quad (1.2)$$

şeklinde ifade edilir.

Gene önderiştirme verimliliğini ifade etmekte kullanılan önderiştirme katsayısı (K) aşağıda verilen formülle hesaplanır.

$$K = R \cdot Q_s / Q_c \quad (1.3)$$

Bu eşitlikteki Q_s ve Q_c sırasıyla matriksin ikinci ortamındaki ve numunedeki miktarıdır [30,31,32,33].

Önderiştirme ya matriksi uzaklaştırarak ya da eser elementi ayırarak yapılır. Bir numunede bulunan ve analizi istenen elementler yerine matriks elementlerinin numuneden ayrılması sağlanıp, eser elementlerin sulu fazda bırakılmasına matriks ayırması denir. Bir tayinde hangi yöntemin seçileceği numunenin yapısına ve önderiştirme yöntemine bağlıdır. Matriks basit bir yapıdaysa yani asıl bileşen olarak bir ya da iki element içeriyorsa bu durumda matriks uzaklaştırılır. Eğer matriks mineraller, alaşımlar ve topraklar gibi çok fazla element içeriyorsa eser elementler zenginleştirilir. Çöktürme gibi bazı önderiştirme yöntemleri ise eser elementlerin zenginleştirilmesi için daha uygundur. Çünkü matriks çöktürmesi yapıldığında bir miktar eser element de matriksle beraber çökebilir ve bu eser elementin sulu fazda kalan konsantrasyonunu azaltarak hataya neden olur [33].

Eser element önderiştirme yöntemleri arasında sıvı-sıvı özütlemesi, iyon değiştirme, birlikte çöktürme, uçuculaştırma, adsorpsiyon ve elektrobiriktirme yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır [33,34,35,36].

4.1 İyon Değiştirme

İyon değiştirme tekniği, bir katı maddenin yapısında bulunan iyonları temasta bulunduğu çözelti içindeki aynı cinsten yüklü başka iyonlarla bir dengeye göre değiştirmesi özelliğine dayanır. Bu amaçla kullanılan katı maddeler, çözelti ortamında çözünmeyen büyük moleküllü doğal ve yapay maddelerdir. Bunlar organik ve inorganik olmak üzere ikiye ayrılırlar. İnorganik olan katı maddeler çok eskiden beri bilinen killer ve zeolitlerdir. Organik iyon değiştiriciler ise 1937' den beri kullanılmakta olan, yapılarında sayılamayacak kadar çok sayıda iyonlarına ayrılabilen fonksiyonel gruplar içeren, çapraz bağlı, büyük moleküllü polimerik maddelerdir.

İyon değiştirme tekniği ile büyük hacimli çözeltiler küçük bir hacimden geçirilirken, eser elementlerin seçimli olarak tutunmaları sağlanır. Tutulan eser elementler küçük hacimli bir geri alma çözeltisi ile ikinci faza alınarak

zenginleştirilir. Bu yolla elde edilen önderiştirme katsayısı başlangıçtaki numune hacmine bağlı olarak 10^3 - 10^5 büyüklüğündedir. Bu yöntemde, eser elementlerin dağılma katsayısının matriks elementinin katsayısından büyük olması durumunda eser element iyon değıştirici kolonda tutulur. İyon değıştirici seçiminde, fonksiyonel grupların seçimliliği, değıştirme kapasitesi, değıştirme hızı, iyon değıştiricinin rejenerasyonu ve uygun geri alma sıvısının seçimi dikkat edilecek hususlardır.

4.2 Birlikte Çöktürme

Elementlerin ayrılmasında çöktürme yöntemlerinin kullanımı, sulu çözeltilerdeki bileşiklerinin çözünürlüklerinin farklı olmasına dayanır. Çöktürme ana bileşenin eser bileşenlerden ayrılmasında da kullanılır. Birlikte çöktürme deneysel şartlara ve eser elementler ile taşıyıcının (analiz elementini birlikte çöktüren madde) fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak hapsolme, karışık kristal oluşumu veya adsorpsiyon şeklinde üç tür mekanizma gösterir. Taşıyıcı ve eser elementlerin benzer kimyasal özellik göstermeleri durumunda birlikte çöktürüldüklerinde istenilmeyen karışık-kristal yapı gösterebilirler. Zıt özellikler (asit ve baz özelliği gibi) gösterirlerse, birlikte çöktürme işlemi kimyasal bileşikler oluşumu ile sonuçlanır.

Ana bileşeni eser bileşenden ayırmak için çöktürme işleminin kullanılması yaygın değildir. Çünkü ana bileşen çökerken eser bileşenleri de sürükleyip birlikte çöktürebilir. Bu da madde kaybına yol açar.

4.3 Uçurma

İnorganik eser analizde, metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir. Fakat kolay uçucu bazı elementler için vazgeçilmez bir yöntemdir. Uçurma ile önderiştirmede matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Maddelerin uçuculuğu kimyasal yapılarına bağlıdır. İnorganik bileşiklerde kovalent karakter arttıkça kaynama noktasının azalmasından dolayı uçuculuk artar.

Uçurma ile ayırma işlemi iki şekilde yapılabilir, yani hem matriks hem de eser element uçurularak ayrılabilir. Prensipten hangisi daha uçucu ise o uçurulur.

Eser elementlerin uçurulması işlemi, metalik özellik göstermeyen elementlere uygulandığı gibi elementel halde veya halojen, hidrojen ve oksijen ile yapmış oldukları komplekslerinde yüksek buhar basıncı gösteren amfoter elementlere de uygulanır.

Ana bileşenin uçurularak (destilasyon, süblimleşme) uzaklaştırılması halinde, büyük miktarda reaktife ihtiyaç duyulmadan eser elementler deriştirilebilir. Tercih edilen bu durumda ana bileşen özellikle su gibi bir sıvı, bir organik çözücü, uçucu bir asit veya amonyak çözeltisidir. Ana bileşenin buharlaştırılması esnasında bazen eser bileşenlerin uçuculuğunu azaltıcı maddeler ilave edilebilir.

4.4 Adsorbsiyon

Bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişim değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Bu olay gaz, sıvı veya herhangi bir çözeltiden çözüne ait molekül veya iyonların katı bir madde yüzeyinde tutunarak birikmesiyle ortaya çıkar. Derişimin artması durumuna pozitif adsorpsiyon, azalması durumuna da negatif adsorpsiyon denir. Yüzeyde derişimi artmış olan maddeye adsorplanmış madde, adsorplayan maddeye adsorban ya da adsorplayıcı madde denir. Örneğin; metilen mavisi çözeltisine bir miktar kömür tozunun katılmasıyla çözeltinin renginin açılması veya tamamen renksiz olması bir adsorpsiyon olayının sonucudur.

Geniş uygulama alanına sahip olan adsorpsiyon olayı kolloidlerin kararlılığında ve biyolojik organizmalardaki sıvı-sıvı etkileşimlerindeki rolü sebebiyle canlılar için önemlidir [37].

4.5 Elektroliz

Elektroliz yönteminde eser elementin indirgenme potansiyeline dayanarak ayırma ve önderiştirme yapılır. Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi elektrolit ve numunenin bileşimine, elektrot türüne ve şekline, elektroliz hücresine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır.

Eser elementlerin ayırma ve zenginleştirilmesinde potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra, sıyırma yöntemleri de yaygın olarak kullanılır.

4.6 Sıvı Sıvı Ekstraksiyon

Kimyasal ayırma yöntemlerinin en eskisi olan sıvı-sıvı ekstraksiyonu, organik bileşik ve metal iyonlarının saflaştırılmasında ve deriştirilmesinde, ayırmada kullanılan en etkili metotlardan birisidir [38,39]. Ayırmada birbiriyle karışmayan iki sıvı fazda element ve bileşiklerinin çözünürlüklerinin farklı olması temeldir. Genellikle ilk faz su, diğer faz su ile karışmayan organik çözücüdür. Basitliği, geniş ve hızlı uygulanabilirliği sebebiyle önemli bir yere sahip olan bu yöntem, özellikle çözelti analizlerinin yapıldığı AAS ile tayinlerde kullanılır [40,41].

Analitik kimyada önemli konulardan biri metal iyonunun ekstraksiyonunun iyileştirilmesidir [42]. Geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyonu, sulu bir çözeltiye organik bir çözücünün ilavesi ile yapılır ve sulu çözeltiden eser metallerin seçici ayrılmasında etkili bir tekniktir [43]. Genelde ekstraksiyon ile eser elementlerin ayrılmasında şelat reaktifleri kullanılır [44].

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda, suda çözünmeyen organik bir çözücüde çözülen ligand, sulu çözeltiye temasa getirilir ve sulu fazdaki bir veya birkaç iyon, ligand yardımıyla organik çözücü fazına alınır. Bu işlemle iyonun organik çözücüdeki derişimi sudaki derişimine göre artırılır. Sulu fazda bulunan bir metal iyonunun, suyla karışmayan organik çözücüde çözülmüş bir ligandla temasa getirilmesi ve nötralleştirilmesi gerekir. Bunun sonucu metal iyonu ligand ile meydana gelen halkaların bir üyesi olur ve su molekülleriyle ilgisi kesilir.

4.7 Dispersif Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyon

Metal iyonlarının önderiştirilmesi için geliştirilmiş birçok prosedür vardır. Fakat bu yöntemlerin uzun sürmeleri, düşük verim, büyük organik çözücüler ve atık gibi dezavantajları vardır. Bu yüzden yaygın kullanımı olmasına rağmen bu yöntemlerle ilgili bazı sınırlamalar bulunur.

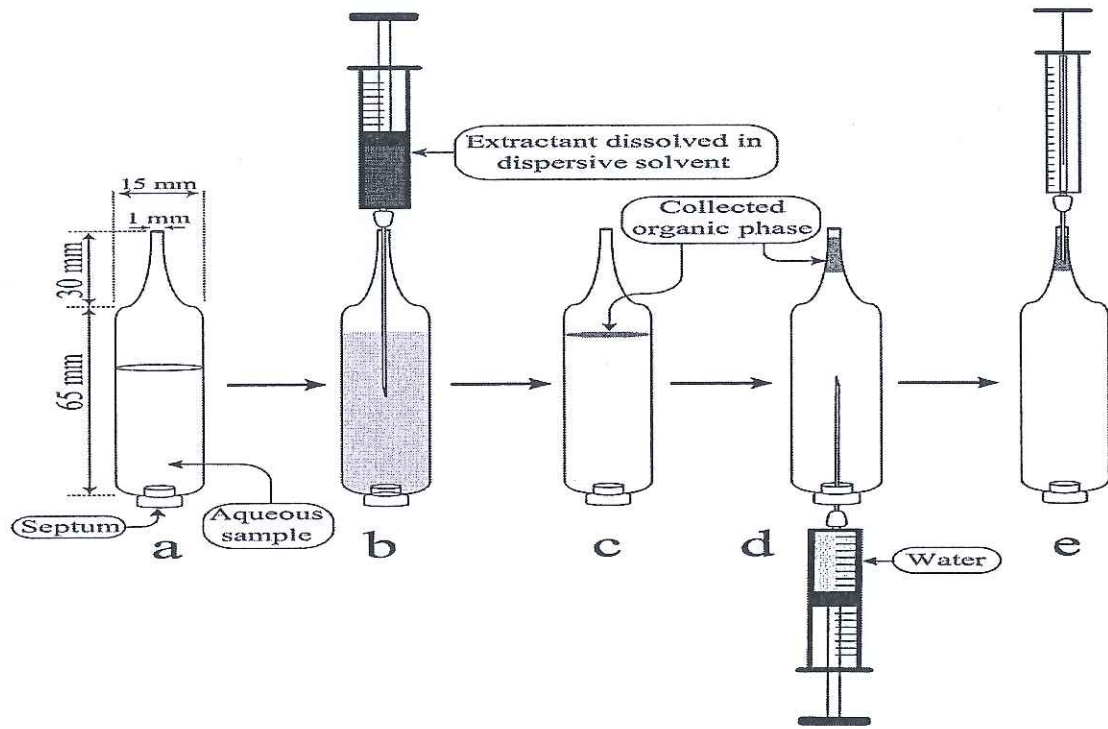
Son zamanlarda yapılan çalışmalar organik çözücüü azaltarak sıvı-sıvı ekstraksiyon prosedürlerini en aza indiren mikroekstraksiyon metodolojilerinin geliştirilmesi üzerine yapılmaktadır. Minyatür ekstraksiyon tekniklerinde daha az hacimde ekstrant kullanılabilir. Bu öncüle dayanarak üç yeni metodoloji geliştirilmiştir: Tek damla mikroekstraksiyon (SDME), fiber sıvı faz mikroekstraksiyon (HF-LPME) ve dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon (DLLME).

Jeannot ve Contwell 1997 yılında bir sıvı faz mikroekstraksiyon olan ekstrantın bir damla halinde elde edildiği SDME yöntemini sunmuşlardır. Bu yöntem hızlı karıştırma gerektirmekte fakat bu karıştırma organik çözücünün bulunduğu damlanın hava kabarcığı oluşturmaya sebep olabileceği için yöntemde büyük bir dezavantaja sebep olmaktadır [45]. Ayrıca bu yöntem uzun ve dengeye gelmesi bazı durumlarda çok zaman alıcı olmaktadır.

2006 yılında Assadi ve arkadaşları üçlü bileşen çözücü sistemine dayalı dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon olarak adlandırılan yeni bir mikroekstraksiyon tekniği yayınlamışlardır. Bu teknik ilk olarak sudaki organofosfor pestisitlerinin tayini için kullanılmıştır [46]. Çalışma kolaylığı, hız, düşük maliyet, yüksek geri kazanım ve önderiştirme faktörü gibi avantajlarından dolayı yaygın kullanımı olan bir yöntemdir [47]. Bu metot bir şırınga ile sulu bir faza hızla enjekte edilen ekstraksiyon çözücüsü ve dağıtıcı (dispersif) çözücü olarak üçlü çözücü sistemi içerir ve bu çözücüler mikrolitre düzeyinde kullanılır. Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemi su, dispersif çözücü ve ekstraksiyon çözücüsünden oluşan bu üçlü karışımın bulanık bir çözelti oluşturması ve santrifüjden sonra tüpün altında yüksek yoğunluklu bir damla oluşturarak ön deriştirmenin gerçekleştiği iki adımdan oluşur. Bu teknikte ekstrant olarak kloroform, karbontetraklorür, klorobenzen gibi klorlu çözücüler ve dispersiyon çözücüsü olarak da aseton, metanol, asetonitril gibi çözücüler kullanılır [48,49].

Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyonun en büyük dezavantajı sudan daha ağır ve toksik klorlu çözücülerin ekstrant olarak kullanılmasıdır. Klorlu çözücüler analiz piki gibi yüksek pikler verebilir ve hataya sebep olurlar. Bu nedenle ekstrant seçimi klorlu çözücülerle sınırlı değildir. Güvenli ve toksik olmayan sudan daha hafif hidrokarbonlar da kullanılabilir [50].

Ekstraksiyon ve dispersiyon çözücüsü karışımı sulu bir numune içerisine hızlıca ilave edildiği zaman ekstrant ince damlacıklar halinde sulu matriks içerisine dağılır. Böylece bulanık bir çözelti oluşur. Oluşan bulanık çözelti santrifüjlenir ve santrifüjden sonra test tüpünün altında damlalar oluşur. Bu damlaların içinde ekstraksiyon çözücüsü içerisinde metal ligand kompleksi toplanır. Böylece önderiştirme gerçekleştirilmiş olur. Test tüpünün dibinde toplanan bu damlalar bir enjektör yardımıyla tüpten ayrılır. Isıtılarak solvent içerisindeki sulu faz ayrılır ve çökelti fazı asitte çözünerek uygun bir spektrometrik yöntemle tayin edilir.



Şekil 4.1: Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon prosedürü

Çalışma kolaylığı, hız, düşük maliyet, yüksek geri kazanım, yüksek önderiştirme faktörü ve organik çözücülerin az tüketimi dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyonun avantajıdır [51,52]. Zaman tasarrufu ve yüksek verimlilik sağlayan bir yöntemdir. Ekstrant yüksek sulu faz içinde dağılmış olduğu için, ekstraksiyon birkaç saniye içinde elde edilebilir. Örnek ve ekstrant damlacıkları arasındaki geniş temas yüzeyi madde transferini hızlandırır.

Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemi çeşitli metal iyonları için uygun bir önderiştirme işlemidir. Aynı anda hem önderiştirme hem de ayırma yöntemi olarak kullanılabilirdiği için eser miktardaki ağır metallerin analizi için kolay ve hızlı bir yöntemdir. Su örneklerindeki organik ve inorganik eser elementlerin tayini ve önderiştirilmesi için yüksek derecede duyarlı, yeterli ve güçlü bir metottur.

Dispersif sıvı sıvı mikro ekstraksiyon tekniğinin sıvı sıvı ekstraksiyon tekniğine göre birçok avantajı vardır. Sıvı sıvı ekstraksiyonda daha fazla hacimde organik çözücü kullanmak gerekir. Bu durum hem zehirli etkisi olan organik çözücüye daha fazla maruz kalmamıza, hem de madde israfına sebep olur. Fakat dispersif sıvı sıvı mikro ekstraksiyonda daha küçük hacimlerde çalışılır. Bu durum hem bahsedilen olumsuz etkileri önler hem de daha yüksek bir önderiştirme verimi sağlar. Ayrıca dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemi pratik ve hızlı bir yöntemdir.

Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemine etki eden parametreler;

- pH
- Ligand konsantrasyonu
- Metal konsantrasyonu
- Dispersiyon çözücüsünün hacmi
- Mevcut iyonların etkisi

5. ÇALIŞMANIN AMACI

Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemi analizlerde ayırma, önderiştirme amaçlı olarak kullanılmaktadır. Doğal örneklerde geçiş metalleri tayin edilemeyecek kadar eser miktarlarda bulunduğundan bu metallerin önderiştirilmesi çok önemlidir. Eğer analizlerde yöneme girişim yapan bir iyon bulunuyorsa veya çözelti analiz yöntemi için uygun özellikte değilse analiz edilecek metal ortamdan ayrılmalıdır. Bazı durumlarda ise girişim yapan iyon ortamdan uzaklaştırılmak istenebilir. Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemi hem ayırma hem de ön deriştirmede kullanılabilir.

Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemi ile elde edilen çok küçük hacimdeki damla farklı şekillerde muamele edilerek farklı yöntemlerle içerisindeki iyon ya da bileşikler analiz edilebilir ve yeni tayin yöntemleri geliştirilebilir. Geliştirilen yöntemin analiz edilecek metale karşı seçici olması ve yöntemin tayin sınırının düşük olması istenir.

Ayrıca bu yöntem atık sulardan metallerin geri kazanılması amacıyla da kullanılmıştır. Çevre kirliliğine neden olan metaller atık sulardan uzaklaştırılabilir.

Bu çalışmada ligand olarak 4-fenil-tiyosemikarbazit kullanılarak Dispersif Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyon yöntemiyle Cu(II) iyonunun ekstraksiyonu için kullanımı araştırılmıştır. Geliştirilen yöntemde en iyi Cu(II) ekstraksiyonunu sağlayan pH, organik çözücünün cinsi, çözelti, organik çözücü ve dispersif çözücü hacimleri gibi optimum parametrelerin belirlenmesinin yanında değişik metal iyonları içeren sentetik karışımlarda Cu(II) iyonunun analizine girişim yapabilecek metallerin belirlenmesi çalışmaları da yapılmış ve bu bulguların analitik amaçlı uygulanabilirliği araştırılmıştır. Ayrıca sulu çözeltide eser miktarda bulunan Cu(II) iyonlarının önderiştirilmesi ve FAAS ile tayinleri için yöntem geliştirilmiştir.

6. MATERYAL VE METOT

6.1 Deneylerde Kullanılan Araç ve Gereçler

Tüm reaktifler ve çözeltiler 18.2 M Ω dirence sahip deiyonize su ile hazırlandı. Bu amaçla Purelab Option-Q water system (Elga, UK) saf su cihazı kullanıldı.

Kütle ölçümleri için Kern ALS model 0,1 mg hassasiyetli analitik terazi kullanıldı.

İstenilen hacimlerde çözücü ve çözelti aktarımı için Transfer Pipette serisi 10-100 μ L ve 500-5000 μ L otomatik pipetler kullanıldı.

pH ölçümleri Hanna Instruments marka HI 221 Microprocessor model pH metre ile yapıldı.

Toprak örneklerinden metal iyonlarının ekstraksiyonu sırasında ARE Heating Magnetic Stirrer model magnetik karıştırıcı kullanıldı.

Bakır iyonlarının sinyallerinin ölçümü için Perkin Elmer marka AAnalyst 200 model döteryum zemin düzeltmeli alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanıldı. Işık kaynağı olarak Cu oyuk katot lambası kullanıldı. Dalga Boyu 324,75 nm, Slit Aralığı 2,7 mm, Yükseklik 0,8 mm, Lamba akımı 30 mA, Hava akış hızı 10 L dk⁻¹ asetilen gazı akış hızı (2.5 L dk⁻¹) alınarak çalışıldı.

Bulanık çözeltilerde organik fazın çökmesini sağlayabilmek için Electromag M 815 P marka santrifüj cihazı kullanıldı.

6.2 Deneylerde Kullanılan Reaktifler

Deneylerde kullanılan, metal standartları ve tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasalların tamamı analitik saflıktadır.

6.3 Metal Standartları

Deneylerde kullanılan katyon ve anyonların çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan bileşikler ve markaları Tablo 6.1 ve Tablo 6.2 de verilmiştir;

Tablo 6.1: Metal iyonları ve markaları

Metal İyonları	Metal Tuzları	Markası
Cu(II)	Cu (NO ₃) ₂ . 3 H ₂ O	Riel de Haen
Ca(II)	Ca (NO ₃) ₂ . 4 H ₂ O	Merck
Sr(II)	Sr (NO ₃) ₂	Riel de Haen
Ba(II)	Ba (NO ₃) ₂	Fluka
Cr(III)	Cr (NO ₃) ₃ . 9 H ₂ O	Fluka
Mn(II)	Mn (NO ₃) ₂ . 4 H ₂ O	Merck
Fe(III)	Fe (NO ₃) ₃ . 9 H ₂ O	Merck
Ni(II)	Ni (NO ₃) ₂ . 6 H ₂ O	Fluka
Pb(II)	Pb (NO ₃) ₂	Merck
Cd(II)	Cd (NO ₃) ₂ . 4 H ₂ O	Merck
Co(II)	CoCl ₂ . 6 H ₂ O	Merck
Mg(II)	Mg (NO ₃) ₂ . 6 H ₂ O	Fluka

Tablo 6.2: Anyonlar ve markaları

Anyonlar	Anyon Tuzları	Markaları
SO ₄ ⁻²	Na ₂ SO ₄	Fluka
Cl ⁻	NaCl	Riel de Haen
PO ₄ ⁻³	NaH ₂ PO ₄ . H ₂ O	Fluka
CO ₃ ⁻²	NaHCO ₃	Fluka
NO ₃ ⁻	KNO ₃	Merck

6.4 Tampon Çözeltilerin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasallar

Kompleksleşme üzerine pH etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda pH= 2-10 arasında tampon çözeltiler kullanıldı. Kullanılan bu kimyasalların markaları Tablo 6.3'de verilmiştir.

Tablo 6.3: Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler

Kullanılan Kimyasallar	Bileşik Formülleri	Markaları
Sodyum dihidrojen fosfat monohidrat	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Merck
Sodyum asetat trihidrat	$\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Merck
Amonyum asetat	$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$	Riel de Haen
Amonyumklorür	NH_4Cl	Merck

6.5 Metal-Ligand Komplekslerinin Bozundurulmasında ve Tampon Çözeltilerin Ayarlanmasında Kullanılan Asit ve Bazlar

Tampon çözeltilerin pH' larının istenilen değere ayarlanmasında ve örneklerin bozundurulmasında Tablo 6.4'de verilen inorganik asit ve bazlar kullanıldı.

Tablo 6.4: İnorganik asit ve bazlar

Kimyasal Madde	Markası
HCl	Sigma- Aldrick
HNO_3	Sigma- Aldrick
NaOH	Emir Kimya

6.6 Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanışı

6.6.1 Metal Stok Çözeltileri

Çizelge 6.1' de verilen katılar kullanılarak 1000 mg L^{-1} 'lik metal stok çözeltileri % 2' lik HNO_3 içinde hazırlandı.

Cu(II) 'nin 1000 mg L^{-1} 'lik stok çözeltisi kullanılarak 10 mg L^{-1} 'lik ara stok çözeltisi % 2' lik HNO_3 içinde hazırlandı.

6.6.2 Tamamlama Çözeltisi

Ekstraksiyondan sonra CCl_4 içeren faza geçen metal iyonlarının FAAS ile direkt tayini için bir tamamlama çözeltisi kullanıldı. Tamamlama çözeltisi olarak 0,1 M HNO_3 içinde hazırlanmış %1' lik Triton X-100 çözeltisi kullanıldı.

6.6.3 Tampon Çözeltiler

Sulu fazın pH değerinin ayarlanması için farklı tampon çözeltiler kullanıldı. Kompleksleşmenin en yüksek verimle gerçekleştiği pH değerinin belirlenmesinde Tablo 6.5' de verilen tampon çiftleri kullanıldı.

Tablo 6.5: pH değerlerine göre kullanılan tampon sistemleri

pH	Konjuge asit-baz çifti	pH	Konjuge asit-baz çifti
2	$\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$	7	$\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$
3	$\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$	8	$\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$
4	$\text{NaCH}_3\text{COO} / \text{CH}_3\text{COOH}$	9	$\text{NH}_4\text{Cl} / \text{NH}_3$
5	$\text{NaCH}_3\text{COO} / \text{CH}_3\text{COOH}$	10	$\text{NH}_4\text{Cl} / \text{NH}_3$
6	$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} / \text{NH}_3$		

Tabloda verilen tampon sistemlerini içeren tampon çözeltiler aşağıda verildiği gibi hazırlanmış ve bu çözeltilerin pH' ları pH metre ile ölçülmüştür.

a) pH= 2-3-7-8 tampon çözeltileri

13,80 gr $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tartılıp suda çözülmüş ve pH metreyle HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak çözeltilerin pH' ı istenilen değere pH metrede ayarlanarak, hacmi 100 mL' ye tamamlanarak, 1 M' lık tampon çözeltiler hazırlandı.

b) pH= 4-5 tampon çözeltileri

13,61 gr $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tartılıp suda çözülmüştür. pH metreyle HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak çözeltilerin pH' ı istenilen değere pH metrede ayarlanarak, hacmi 100 mL' ye tamamlanarak, 1 M' lık tampon çözeltiler hazırlandı.

c) pH=6 tampon çözeltisi

7,71 gr $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ tartılıp suda çözülmüştür. pH metreyle HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak çözeltilerin pH' ı istenilen değere pH metrede ayarlanarak, hacmi 100 mL' ye tamamlanarak, 1 M' lık tampon çözeltiler hazırlandı.

d) pH=9-10 tampon çözeltisi

5,35 gr NH_4Cl tartılıp suda çözülmüştür. pH metreyle HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak çözeltilerin pH' ı istenilen değere pH metrede ayarlanarak, hacmi 100 mL' ye tamamlanarak, 1 M' lık tampon çözeltiler hazırlandı.

Tampon çözeltilerin pH' ı istenilen pH değerine 2 M HNO_3 ve 2 M NaOH çözeltileri kullanılarak pH metrede ayarlandı. 2 M HNO_3 çözeltisi 100 mL' lik balon jöje içine önce bir miktar saf su konuldu ve 14 mL derişik HNO_3 eklenerek saf suyla 100 mL ye tamamlanarak hazırlandı. 2 M NaOH çözeltisi 8 gr NaOH tartılarak saf suda çözümlenerek 100 mL' ye balon jöjede tamamlanarak hazırlandı.

6.6.4 Fenil Tiyosemi Karbazit Çözeltisinin Hazırlanması

Molekül ağırlığı 167,23 gr olan 4-fenil-tiyosemikarbazit' in 1×10^{-2} M' lik 50 mL çözeltisinin hazırlanması amacıyla 0,08 gr 4-fenil-tiyosemikarbazit tartıldı ve aseton içinde çözülerek 50 mL' ye aseton ile tamamlandı.

6.7 Yöntem

6.7.1 Optimum Ekstraksiyon Şartlarının Belirlenmesi

6.7.1.1 pH' ın Etkisi

Cu (II) iyonlarının 4 - fenil tiyosemi karbazit ile ekstraksiyonunda pH' ın etkisini incelemek üzere pH 2 - 10 arasında tampon çözeltiler kullanıldı. 15 mL' lik falkon tüp içine 10 mg L^{-1} Cu (II) ara stok çözeltisinden 50 μL , 1×10^{-2} M ligand çözeltisinden 0,5 mL, ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan CCl_4 ' den 40 μL ve tampon çözeltisinden 0,5 mL eklendi. Her bir pH tamponu için bu çözeltiler hazırlandı ve bütün çözeltilere hacimleri toplam 5 mL olacak şekilde saf su eklendi. Hazırlanan çözeltiler yeterli ekstraksiyonun sağlanabilmesi için 2 dk karıştırıldı. Örnekler 3000 rpm' de 5 dk santrifüj edildi ve santrifüjden sonra üstte kalan sulu faz dekante edildi. Dipte kalan kısma %1' lik Triton X-100 çözeltisinden 1 mL eklenerek 2 dk karıştırıldı ve FAAS ile Cu (II) iyonlarına ait absorban değerleri ölçüldü. Absorbans sinyalinin en büyük olduğu pH değeri optimum olarak seçildi.

6.7.1.2 HNO_3 Derişiminin Etkisi

Asidik ortamda gözlenen absorban sinyali daha yüksek olduğu için su ve tampon çözelti yerine uygun miktarda HNO_3 çözeltisi kullanıldı. 10 mg L^{-1} Cu (II) çözeltisinden 50 μL , 1×10^{-2} M ligand çözeltisinden 0,3 mL, CCl_4 ' den 60 μL ve dört farklı derişimde (0,001M ; 0,01M ; 0,1M; 1M) toplam çözelti hacmi 5 mL olacak şekilde HNO_3 çözeltisi ilave edildi. Hazırlanan çözelti 2 dk karıştırıldı, daha sonra

3000 rpm' de 5 dk santrifüj edildi. Santrifüjden sonra sulu faz ayrılarak kalan kısma 1 mL %1' lik Triton X-100 eklendi. FAAS ile Cu (II)' ye ait sinyaller ölçüldü. Absorbans sinyalinin en büyük olduğu HNO₃ derişimi optimum olarak seçildi.

6.7.1.3 Ligand Derişiminin Etkisi

Kullanılan ligandın miktarına bağı olarak kompleksleşme veriminin incelenmesi uygun pH' da farklı ligand miktarları ilave edilerek yapıldı. 50 µL 10 mg L⁻¹ Cu (II) çözeltisi, 60 µL CCl₄, toplam hacim 5 mL olacak şekilde 0,01 M HNO₃ çözeltisi içeren 5 mL' lik çözeltilere 2 x 10⁻⁴ M - 5 x 10⁻² M arasında değışen farklı derişimlerde 0,3 mL ligand çözeltisi eklenerek en iyi kompleksleşmenin gerçekleştiğı ligand derişimi saptandı. Hazırlanan çözeltiler yeterli ekstraksiyonun sağlanabilmesi için 2 dk karıştırıldı, daha sonra 3000 rpm' de 5 dk santrifüj edildi. Santrifüjden sonra dipte kalan kısma %1' lik Triton X-100 çözeltisinden 1 mL eklenerek karıştırıldı ve FAAS ile Cu(II)' ye ait absorbans sinyalleri ölçüldü. Absorbans sinyalinin en yüksek olduğu ligand konsantrasyonu optimum olarak seçildi.

6.7.1.4 NaCl Derişiminin Etkisi

Ekstraksiyon verimi üzerine NaCl derişiminin etkisini incelemek amacı ile 6 farklı falkon tüp içine 0,01M HNO₃ içinde hazırlanan 2 M NaCl çözeltisinden son konsantrasyonu 0,01 M; 0,05M; 0,1M; 0,25M; 0,5M; 1M NaCl olacak şekilde 0,025 mL, 0,125 mL, 0,25 mL, 0,625 mL, 1,25 mL ve 2,5 mL hacimlerinde alındı. Bu çözeltiler üzerine sırasıyla her bir falkon tüpe 10 mg L⁻¹ Cu (II) çözeltisinden 50 µL, 1x10⁻² M ligand çözeltisinden 0,3 mL, CCl₄' den 60 µL ilave edilerek son hacim 5 mL' ye 0,01M HNO₃ çözeltisi ile tamamlandı. NaCl içermeyen ve belirli derişimlerde NaCl çözeltisi içeren çözeltiler 2 dk karıştırıldı ve 3000 rpm' de 5 dk santrifüj edildi. Santrifüjden sonra dipte kalan kısma %1' lik Triton X-100 çözeltisinden 1 mL eklendi. Bu çözeltilerin Cu (II)' ye ait absorbans sinyalleri FAAS ile ölçülerek tuz etkisinin sinyale etkisi gözlemlendi. Sinyallerin değışmediğı en düşük NaCl derişimi optimum değıer olarak belirlendi.

6.7.1.5 Karbontetraklorür Hacminin Etkisi

Ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan CCl_4 miktarının ekstraksiyon verimine etkisi incelendi. 10 mg L^{-1} Cu (II) çözeltisinden $50 \mu\text{L}$, 1×10^{-2} M ligand çözeltisinden $0,3 \text{ mL}$, 2 M NaCl çözeltisinden $0,625 \text{ mL}$ ve $0,01 \text{ M HNO}_3$ çözeltisinden $3,915 \text{ mL}$ ilave edilen çözeltilere $30 \mu\text{L} - 70 \mu\text{L}$ arasında hacimlerde CCl_4 eklendi. Hazırlanan her bir çözelti 2 dk karıştırıldıktan sonra 3000 rpm ' de 5 dk santrifüj edildi. Santrifüjden sonra sulu kısım dekante edildi, dipte kalan kısma 1 mL %1' lik Triton X-100 ilave edildi ve karıştırıldı. Örneklerdeki Cu (II) ' ye ait absorban sinyalleri FAAS ile ölçüldü ve absorban sinyalinin en yüksek olduğu CCl_4 miktarı optimum değer olarak belirlendi.

6.7.2 Yabancı İyon Etkisi

Cu (II) ' nin absorban sinyaline yabancı anyon ve katyonların etkisi incelendi. Her bir yabancı anyon (Cl^- ; PO_4^{3-} ; CO_3^{2-} ; SO_4^{2-} ; NO_3^-) ve her bir yabancı katyondan (Fe^{+3} ; Cr^{+3} ; Mn^{+2} ; Ba^{+2} ; Ca^{+2} ; Mg^{+2} ; Co^{+2} ; Pb^{+2} ; Ni^{+2} ; Cd^{+2} ; Sr^{+2}) 1000 mg L^{-1} stok çözelti hazırlandı. Farklı falkon tüplere her bir anyon ve katyon stok çözeltilerinden $0,5 \text{ mL}$, 10 mg L^{-1} Cu (II) içeren ara stok çözeltisinden $100 \mu\text{L}$, 1×10^{-2} M ligand çözeltisinden $0,3 \text{ mL}$ ve CCl_4 ' den $60 \mu\text{L}$ eklendi. Hazırlanan çözeltilere toplam hacim 5 mL olacak şekilde $0,01 \text{ M HNO}_3$ çözeltisi ilave edildi. Yabancı iyon içermeyen çözelti ve yabancı iyon içeren çözeltiler 2 dk karıştırıldı ve 3000 rpm ' de 5 dk santrifüj edildi. Santrifüjden sonra dipte kalan kısma %1 lik Triton X-100 den 1 mL alınarak karıştırıldı ve FAAS ile Cu(II) ' ye ait absorban sinyalleri ölçülerek eklenen yabancı iyon miktarının sinyale etkisi gözlemlendi. Çalışmalar optimize edilen şartlarda yapıldı.

6.7.3 Önderiştirme Deneyleri

4 farklı önderiştirme deneyi yapılarak çalışılan yöntemin önderiştirme için uygunluğu incelendi. Her bir denemede dört farklı 50 ng , 100 ng , 200 ng , 300 ng Cu (II) iyonu içerecek şekilde çözeltiler hazırlandı. İlk denemede çözeltiler toplam 5 mL hazırlandı ve santrifüj işleminden sonra 1 mL ' ye tamamlandı. İkinci denemede

çözeltiler toplam 5 mL hazırlandı ve santrifüjden sonra 0,5 mL' ye tamamlandı. Üçüncü denemede çözeltiler toplam 10 mL hazırlandı ve santrifüjden sonra 1 mL' ye tamamlandı. Dördüncü denemede çözeltiler toplam 10 mL hazırlandı ve santrifüjden sonra 0,5 mL' ye tamamlandı. Örneklerin her biri daha önceden belirlenen optimum şartlarda hazırlandı ve FAAS ile Cu(II)' ye ait sinyaller ölçüldü. Ölçülen sinyaller sonucunda herbir önderiştirme faktörü için % geri kazanım değerleri hesaplandı ve yöntemin önderiştirme verimi incelendi.

6.7.4 Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması

5 farklı 50 mL lik falkon tüplere 10 mg L⁻¹ Cu (II) çözeltilisinden sırasıyla 0 µL , 10 µL, 25 µL, 50 µL ve 100 µL alınarak üzerlerine 1x10⁻² M ligand çözeltilisinden 0,3 mL ve 2 M NaCl çözeltilisinden 1,25 mL eklendi. Son hacim 0,01 M HNO₃ ile 10 mL' ye tamamlandı. Bu çözeltilerin üzerine CCl₄' den 60 µL ilave edildi. Hazırlanan her bir çözelti 2 dk karıştırıldıktan sonra 3000 rpm' de 5 dk santrifüj edildi. Santrifüjden sonra sulu kısım dekante edildi, dipte kalan kısma 1 mL %1 lik Triton X-100 ilave edildi ve karıştırıldı. Örneklerdeki Cu (II)' ye ait absorban sinyalleri FAAS ile ölçüldü. Çözeltideki Cu iyonlarının konsantrasyonuna karşı absorban sinyalleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi çizildi.

6.7.5 Geliştirilen Yöntemin Analitik Özellikleri

Geliştirilen yöntemin gözlenebilme ve tayin sınırının tayini için yapılan çalışmalarda 10 tane farklı kör örneğine geliştirilen önderiştirme yöntemi uygulanarak FAAS ile Cu(II) sinyalleri ölçüldü. Gözlenebilme sınırı kör sinyallerinin (n=10) standart sapmasının üç katının kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü (3S_b/m), tayin sınırı ise kör sinyallerinin (n=10) standart sapmasının on katının kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü (10S_b/m) ile hesaplandı.

6.7.6 Örnek Analizleri

6.7.6.1 Sentetik Deniz Suyu Analizi

Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yönteminin sentetik deniz suyu için uygulanabilirliği incelendi. Bu amaçla $1272 \text{ mg L}^{-1} \text{ Mg}^{2+}$, $400 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$, $10764 \text{ mg L}^{-1} \text{ Na}^{+}$, $390 \text{ mg L}^{-1} \text{ K}^{+}$, $5088 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, $600 \text{ mg L}^{-1} \text{ CO}_3^{2-}$, $16614 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}^{-}$ ve $620 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^{-}$ içeren sentetik deniz suyu kullanıldı. Sentetik deniz suyu çözeltisi $0,1009 \text{ gr KNO}_3$, $2,7349 \text{ gr NaCl}$, $1,2899 \text{ gr MgSO}_4$, $0,0999 \text{ gr CaCO}_3$ tartılarak $0,01 \text{ M HNO}_3$ çözeltisinde çözüldü ve $100 \text{ mL}'$ ye $0,01 \text{ M HNO}_3$ ile tamamlanarak hazırlandı.

$10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu (II)}$ çözeltisinden $50 \mu\text{L}$, $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ ligand çözeltisinden $0,3 \text{ mL}$, CCl_4' den $60 \mu\text{L}$ ve sentetik deniz suyu çözeltisinden 10 mL olacak şekilde alındı ve 3 tekrar çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler 2 dk karıştırıldı ve santrifüj edildi. Santrifüjden sonra dipte kalan kısım $1 \text{ mL } \%1$ lik Triton X-100 ile tamamlanarak bu çözeltilerin absorbans sinyalleri FAAS ile ölçüldü. Aynı deney sentetik deniz suyu yerine $0,01 \text{ M HNO}_3$ kullanılarak da tekrar edildi.

6.7.6.2 Dere Suyu Analizi

Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yönteminin tatlı su örnekleri için uygulanabilirliği incelendi. İnceleme için Büyük Bostancı Deresi ve Küçük Bostancı Deresi' nden alınan örnekler kullanıldı. Dere suyu örnekleri önce Whatman süzgeç kağıdından sonra $0,45 \mu\text{m}$ gözenek boyutuna sahip selüloz asetat membran filtreden geçirilerek süzüldü. Nitrik asit ile pH' sı $1,8$ yapılan dere suyu örnekleri temiz polietilen kaplarda saklandı.

Analize hazırlanan dere suyu örneklerinden 9 mL alındı ve pH değeri 2'ye ayarlandı. $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ ligand çözeltisinden $0,3 \text{ mL}$, CCl_4' den $60 \mu\text{L}$ ve 2 M NaCl çözeltisinden $1,25 \text{ mL}$ ilave edildi ve geliştirilen yöntem uygulanarak dere suyu örneklerindeki Cu(II) derişimleri belirlendi. Ayrıca yöntemlerin doğruluğu ve tekrarlanabilirliğinin kontrolü için, bu su örneklerinin $10 \text{ mL}'$ lik hacimlerine bilinen miktarlarda Cu(II) iyonu eklenerek geliştirilen yöntem uygulandı.

Su örneklerinde Cu(II) tayini için geliştirilen yöntemin doğruluğunun belirlenebilmesi için standart çözelti (QCS-19, High purity standard) referans maddesi kullanıldı. Bu çözeltide 10 mg L^{-1} düzeyinde Cu(II) iyonu içerecek şekilde uygun seyreltmeler yapılarak hazırlanan çözülden 50 mL' lik falkon tüpleri içine 100 μL alındı. Bu çözelti üzerine 1×10^{-2} M ligand çözeltisinden 0,3 mL, CCl_4 ' den 60 μL ve 2 M NaCl çözeltisinden 1,25 mL ilave edildi. Hazırlanan çözeltilere 0,01 M HNO_3 çözeltisinden toplam hacim 10 mL olacak şekilde ilave edildi ve bütün çözeltilere geliştirilen yöntem uygulandı.

6.7.6.3 Deniz Suyu Analizi

Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yönteminin deniz suyu örneklerinde kullanılabilirliği incelendi. Deniz suyu örneği Balıkesir' in Edremit ilçesinden sahile yakın bir yerden alındı. Deniz suyu örneği önce Whatman süzgeç kağıdından sonra 0.45 μm gözenek boyutuna sahip selüloz asetat membran filtreden geçirilerek süzüldü. Nitrik asit ile pH' sı 1,8 yapılan dere suyu örnekleri temiz polietilen kaplarda saklandı.

Analize hazırlanan deniz suyu örneğinden 10 mL alındı ve pH değeri 2'ye ayarlandı. 1×10^{-2} M ligand çözeltisinden 0,3 mL, CCl_4 ' den 60 μL ilave edildi ve geliştirilen yöntem uygulanarak deniz suyu örneklerindeki Cu(II) derişimleri belirlendi. Ayrıca yöntemlerin doğruluğu ve tekrarlanabilirliğinin kontrolü için, bu su örneklerinin 10 mL' lik hacimlerine bilinen miktarlarda Cu(II) iyonu eklenerek geliştirilen yöntem uygulandı.

6.7.6.4 Toprak Örneği Analizleri

Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yönteminin toprak örnekleri için kullanılabilirliği incelendi. İnceleme için Balıkesir' in Balya ilçesi Hastane Tepe ve Çakallar mahallelerinden alınan toprak örnekleri kullanıldı.

Toprak örneklerinin analize hazırlanması amacı ile yaş yakma yöntemi kullanıldı. Toprak örneklerinden yaklaşık 0,5 gr tartılarak 25 mL' lik beherlere konuldu. Tartılan örneklerin üzerine 1 mL saf su, 7 mL % 37' lik derişik HCl ve 2,5

mL %65' lik HNO₃ eklendi ve çözeltiler üzerleri saat camı ile kapatılarak 1 gece bekletildi. Daha sonra örnekler ağızları saat camıyla kapalı olarak çeker ocak içinde ısıtıcı üzerinde yaklaşık 2 saat süreyle kaynamaya değin bozunduruldu. Beherler kurulaşmaya yakın ısıtıcı üzerinden alınarak soğumaya bırakıldı. Beherlere saf su eklenerek örnekler seyreltilip süzüldü ve 25 mL' lik balon jodelere alınarak hacimleri saf su ile tamamlandı [53].

50 mL' lik falkon tüp içine toprak örneklerinin yaş yakma sonucu elde edilen ekstraktlarından 1 mL alındı ve pH değeri 2' ye ayarlanarak saf suyla 10 mL' ye tamamlandı. Bu çözelti üzerine 1×10^{-2} M ligand çözeltilisinden 0,3 mL, CCl₄' den 60 µL ve 2 M NaCl çözeltilisinden 1,25 mL ilave edildi. Hazırlanan çözeltilere geliştirilen yöntem uygulandı.

Toprak örneklerinde Cu(II) tayini için geliştirilen yöntemin doğruluğunun belirlenebilmesi için LGC 6156 (Harbour Sedimenti) referans maddesi kullanıldı. Yukarıda verilen yaş yakma yöntemiyle hazırlanan 25 mL' lik asit ekstraktlarından 50 mL' lik falkon tüpleri içine 0,01 mL alındı ve pH değeri 2' ye ayarlanarak saf suyla 10 mL' ye tamamlandı. Bu çözelti üzerine 1×10^{-2} M ligand çözeltilisinden 0,3 mL, CCl₄' den 60 µL ve 2 M NaCl çözeltilisinden 1,25 mL ilave edildi. Hazırlanan çözeltilere geliştirilen yöntem uygulandı.

6.7.6.5 Bitki Örneği Analizi

Dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yönteminin bitki örnekleri için kullanılabilirliği incelendi. İnceleme için siyah çay ve yeşil çay örnekleri kullanıldı.

Doğal bitki örneklerinin analize hazır hale gelebilmesi için yaş yakma yöntemi kullanıldı. Bitki örneklerinden 0,25 gr tartılarak 25 mL' lik beherlere konuldu. Tartılan örneklerin üzerine 10 mL %65' lik derişik HNO₃ eklendi ve çözeltiler üzerleri saat camı ile kapatılarak 1 gece bekletildi. Daha sonra örnekler ağızları saat camıyla kapalı olarak çeker ocak içinde ısıtıcı üzerinde yaklaşık 2 saat süreyle kaynamaya değin bozunduruldu. Beherler kurulaşmaya yakın ısıtıcı üzerinden alınarak soğumaya bırakıldı. Beherlere saf su eklenerek örnekler seyreltilip süzüldü ve 25 mL' lik balon jodelere alınarak hacimleri saf su ile tamamlandı [53].

50 mL' lik falkon tüp içine bitki örneklerinin yaş yakma sonucu elde edilen ekstraktlarından 1,5 mL alındı ve pH değeri 2' ye ayarlanarak saf suyla 10 mL' ye tamamlandı. Bu özelti zerine 1×10^{-2} M ligand çözeltisinden 0,3 mL, CCl_4 ' den 60 μL ve 2 M NaCl çözeltisinden 1,25 mL ilave edildi. Hazırlanan çözeltilere geliştirilen yöntem uygulandı.

Bitki rneklerinde Cu(II) tayini için geliştirilen yöntemin doğruluğunun belirlenebilmesi için NBS / 572 (Citrus Leaves) referans maddesi kullanıldı. Yukarıda verilen yaş yakma yöntemiyle hazırlanan asit ekstraktlarından 50 mL' lik falkon tüpleri içine 1,5 mL alındı ve pH değeri 2'ye ayarlanarak saf suyla 10 mL' ye tamamlandı. Bu özelti zerine 1×10^{-2} M ligand çözeltisinden 0,3 mL, CCl_4 ' den 60 μL ve 2 M NaCl çözeltisinden 1,25 mL ilave edildi. Hazırlanan çözeltilere geliştirilen yöntem uygulandı.

7. BULGULAR

7.1 Optimum Şartların Belirlenmesi

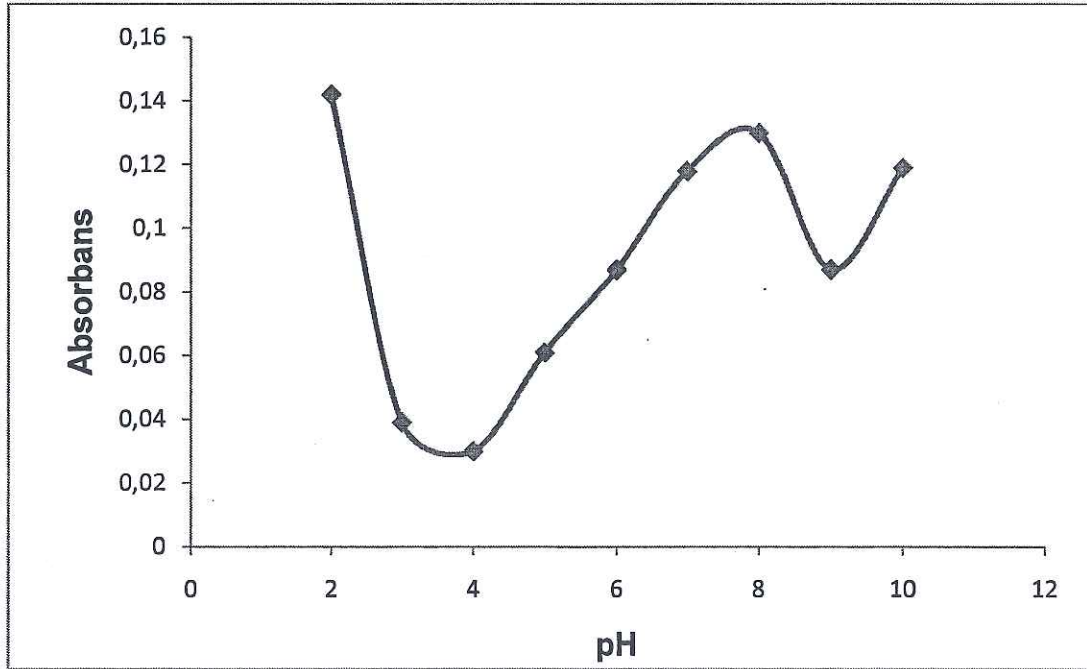
7.1.1 pH Etkisi

Cu (II) ekstraksiyonu üzerine sulu çözeltinin pH' ının etkisini incelemek üzere pH 2 - 10 aralığında değiştirilerek çalışmalar yapıldı. Ortamın pH' ını çalışma süresince sabit tutabilmek için uygun tampon çözeltiler kullanıldı.

Elde edilen sonuçlar Tablo 7.1 ve Şekil 7.1' de verildi.

Tablo 7.1: Cu (II) iyonlarının önderiştirilmesi üzerine pH' ın etkisi

pH	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Absorbans	0,142	0,039	0,030	0,061	0,087	0,118	0,130	0,087	0,119



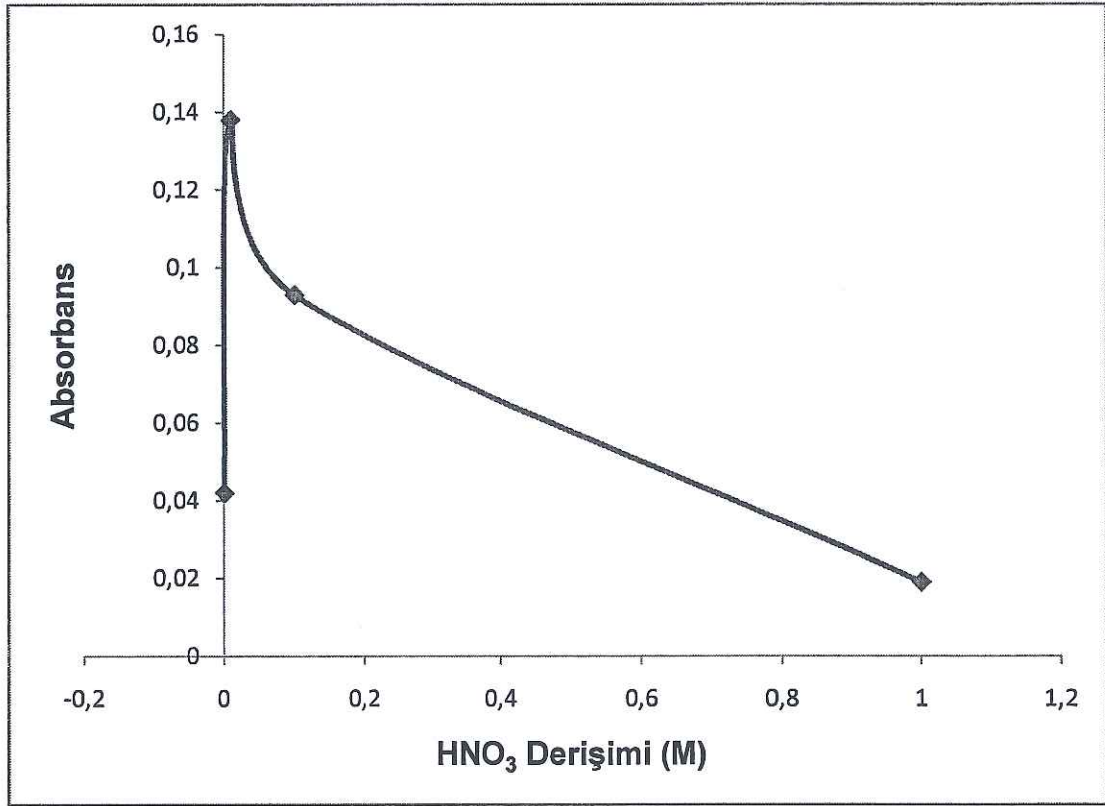
Şekil 7.1: Cu (II) iyonlarının önderiştirilmesi üzerine pH' ın etkisi

7.1.2 HNO₃ Derişiminin Etkisi

Daha düşük pH değerlerini inceleyebilmek için tampon çözeltisi yerine HNO₃' in kullanılma durumu incelendi. HNO₃' in derişiminin etkisi 0,001- 1 M arasında HNO₃ çözeltileri kullanılarak incelendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 7.2 ve Şekil 7.2' de verildi.

Tablo 7.2: Cu (II) iyonlarının önderiştirilmesi üzerine HNO₃ derişiminin etkisi

HNO ₃ Derişimi	Absorbans
1M	0,019
0,1M	0,093
0,01M	0,138
0,001M	0,042



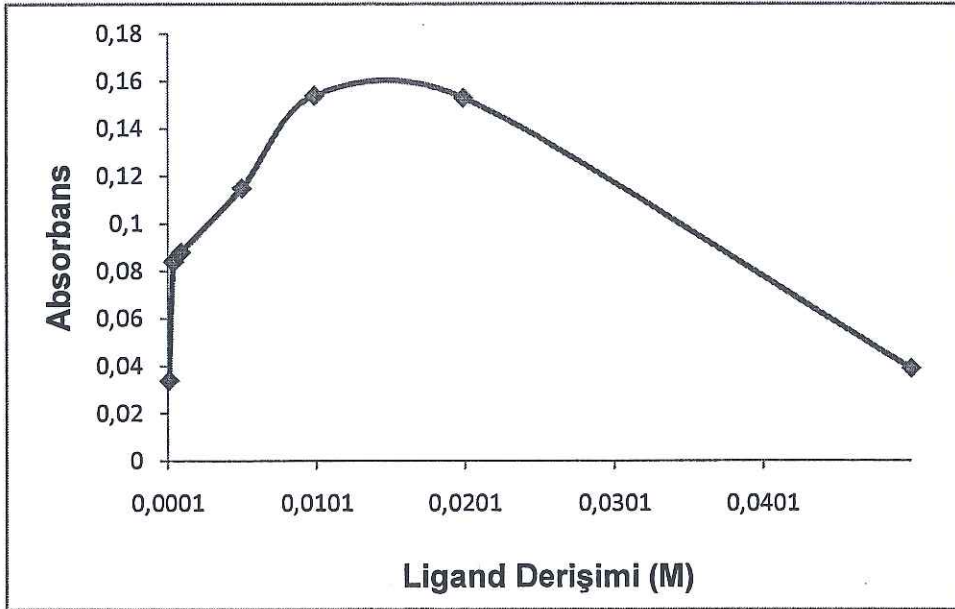
Şekil 7.2: Cu (II) iyonlarının önderiştirilmesi üzerine HNO₃ derişiminin etkisi

7.1.3 Ligand Derişiminin Etkisi

Cu(II)' nin maksimum verimle kompleksleşebileceği ligand derişimini belirlemek amacıyla farklı derişimlerde ligand içeren çözeltiler kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 7.3 ve Şekil 7.3' de verildi.

Tablo 7.3: Ligand derişiminin kompleksleşme üzerine etkisi

Ligand Derişimi	Absorbans
2×10^{-4}	0,034
5×10^{-4}	0,084
1×10^{-3}	0,088
5×10^{-3}	0,115
1×10^{-2}	0,154
2×10^{-2}	0,153
5×10^{-2}	0,039



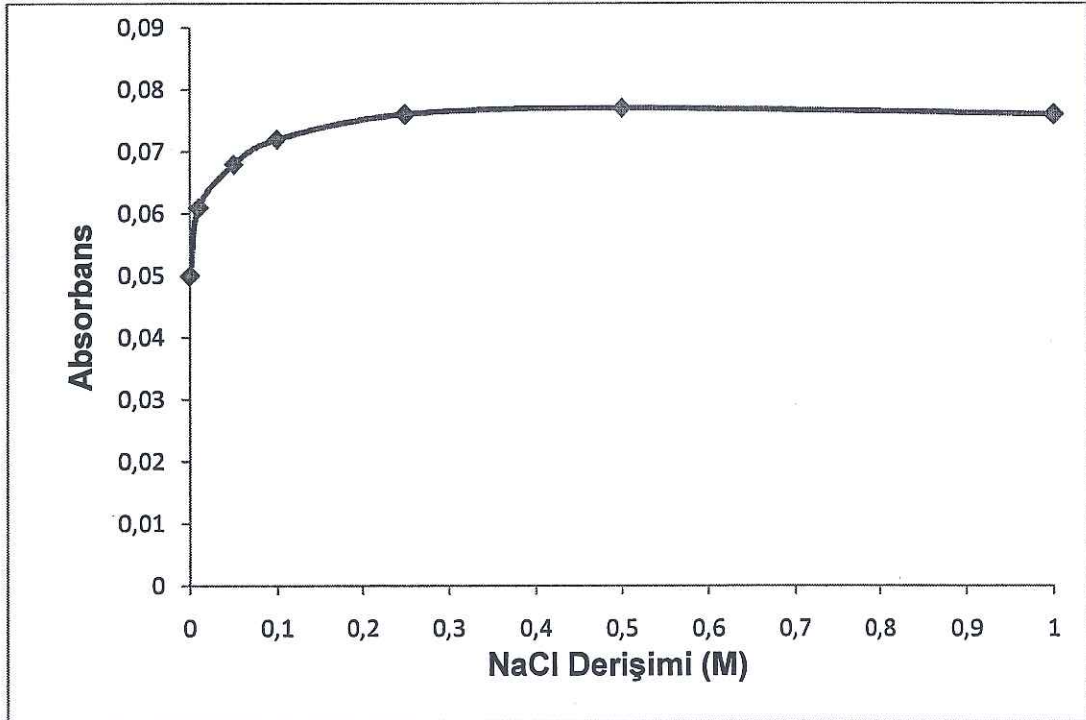
Şekil 7.3: Ligand derişiminin kompleksleşme üzerine etkisi

7.1.4 NaCl Derişiminin Etkisi

Ekstraksiyon verimi üzerine NaCl derişiminin etkisi 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5 ve 1M NaCl çözeltileri kullanılarak incelendi. Bulunan sonuçlar Tablo 7.4 ve Şekil 7.4' de verildi.

Tablo 7.4: Ekstraksiyon verimine NaCl derişiminin etkisi

NaCl Derişimi	Absorbans
NaCl yok	0,050
0,01 M	0,061
0,05 M	0,068
0,10 M	0,072
0,25 M	0,076
0,50 M	0,077
1,00 M	0,076



Şekil 7.4: Ekstraksiyon verimine NaCl derişiminin etkisi

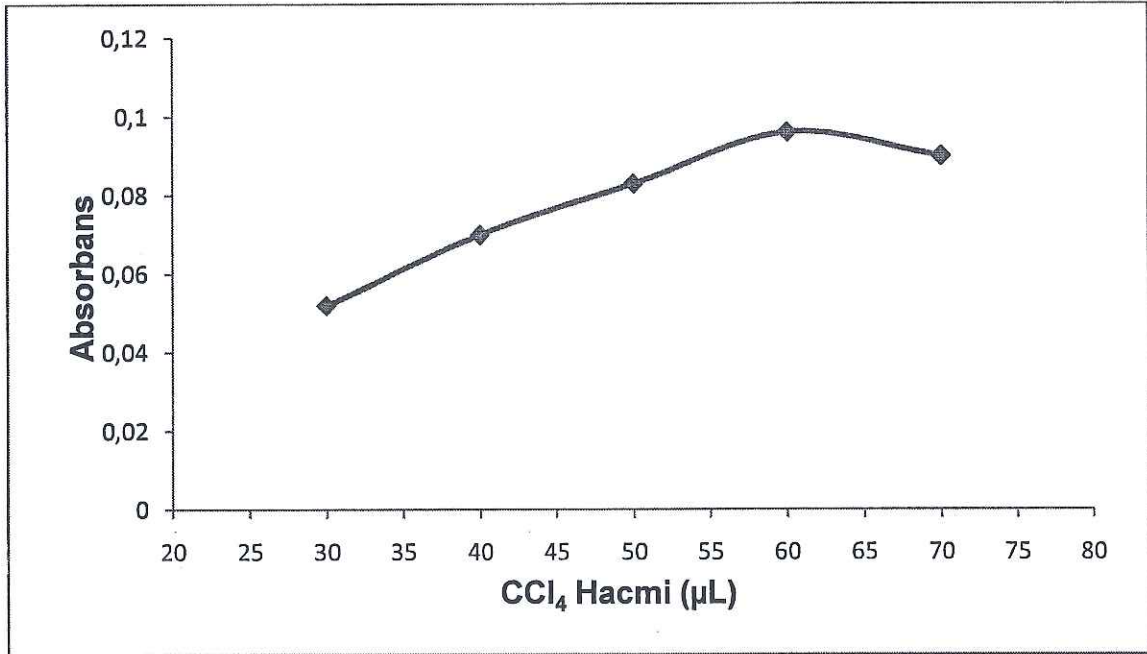
7.1.5 CCl₄ Hacminin Etkisi

CCl₄ hacminin ekstraksiyon verimine etkisi 30 - 70 µL arasında farklı hacimlerde CCl₄ çözeltileri kullanılarak incelendi.

Bulunan sonuçlar Şekil 7.5 ve Tablo 7.5' de verildi.

Tablo 7.5: Ekstraksiyon verimine CCl₄ hacminin etkisi

CCl ₄ Hacmi	Absorbans
30 µL	0,052
40 µL	0,070
50 µL	0,083
60 µL	0,096
70 µL	0,090



Şekil 7.5: Ekstraksiyon verimine CCl₄ hacminin etkisi

7.2 Yabancı İyon Etkisi

Analit içerisindeki muhtemel girişimcilerin varsa etkilerini saptamak amacıyla doğal örneklerde sıkça rastlanan iyon türlerinin Cu(II) iyonuna ait sinyaller üzerine etkileri incelendi. 0.2 ppm Cu (II) ve 100 ppm yabancı iyon içeren ikili çözeltilere önerilen metot uygulandı. Elde edilen sonuçlar ve analiz yüzde bağıl hatası Tablo 7.6 da verilmiştir.

Tablo 7.6: Yabancı iyon etkisi

İyon	İlave edilen Cu^{+2} miktarı (mg L^{-1})	Bulunan Cu^{+2} miktarı (mg L^{-1})	% Hata
Yok	-	0,196	-1,9
Ba^{+2}	100	0,194	-3,0
Ni^{+2}	100	0,191	-4,7
Mg^{+2}	100	0,194	-3,0
Ca^{+2}	100	0,202	1,0
Fe^{+2}	100	0,197	-1,3
Co^{+2}	100	0,203	1,5
Cr^{+3}	100	0,198	-0,7
Mn^{+2}	100	0,199	-0,2
Pb^{+2}	100	0,202	1,0
Cd^{+2}	100	0,201	0,4
Sr^{+2}	100	0,204	2,1
CO_3^{-2}	100	0,203	1,5
PO_4^{-3}	100	0,187	-6,4
SO_4^{-2}	100	0,201	0,4
NO_3^-	100	0,198	-0,7
Cl^-	100	0,205	2,7

7.3 Önderiştirme Deneyleri

4 farklı önderiştirme çalışması yapılarak dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon yönteminin önderiştirme için uygunluğu incelendi.

Tablo 7.7: Beş kat önderiştirme yapılarak elde edilen sonuçlar

Hacim (mL)	Konsantrasyon (mg L ⁻¹)	Son hacim (mL)	% Geri Kazanım	Önderiştirme Faktörü
5 mL	0,05	1 mL	99,91	5
5 mL	0,10	1 mL	99,22	5
5 mL	0,20	1 mL	100,98	5
5 mL	0,30	1 mL	99,70	5

Tablo 7.8: On kat önderiştirme yapılarak elde edilen sonuçlar

Hacim (mL)	Konsantrasyon (mg L ⁻¹)	Son hacim (mL)	% Geri Kazanım	Önderiştirme Faktörü
5 mL	0,05	0,5 mL	105,89	10
5 mL	0,10	0,5 mL	97,25	10
5 mL	0,20	0,5 mL	99,11	10
5 mL	0,30	0,5 mL	100,55	10

Tablo 7.9: On kat önderiştirme yapılarak elde edilen sonuçlar

Hacim (mL)	Konsantrasyon (mg L ⁻¹)	Son hacim (mL)	% Geri Kazanım	Önderiştirme Faktörü
10 mL	0,025	1 mL	102,66	10
10 mL	0,05	1 mL	99,42	10
10 mL	0,10	1 mL	98,99	10
10 mL	0,15	1 mL	100,46	10

Tablo 7.10: Yirmi kat önderiştirme yapılarak elde edilen sonuçlar

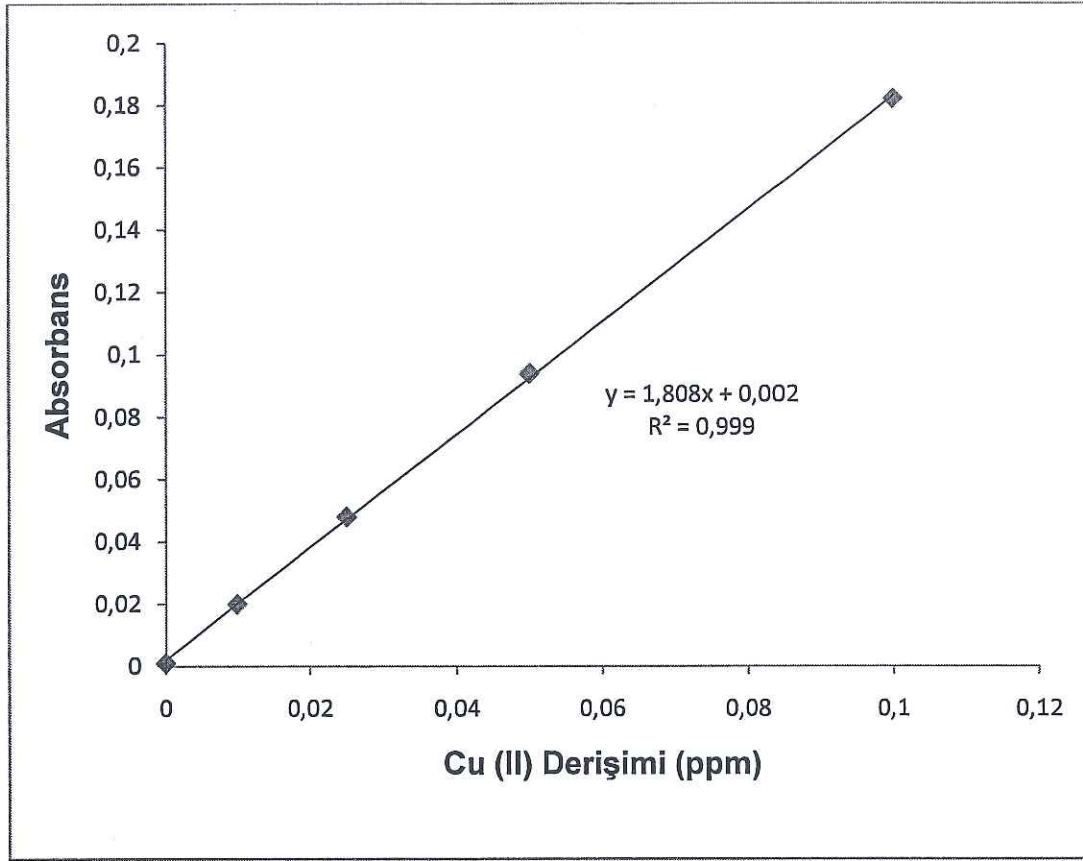
Hacim (mL)	Konsantrasyon (mg L ⁻¹)	Son hacim (mL)	% Geri Kazanım	Önderiştirme Faktörü
10 mL	0,025	0,5 mL	99,08	20
10 mL	0,050	0,5 mL	99,85	20
10 mL	0,10	0,5 mL	100,72	20
10 mL	0,15	0,5 mL	99,72	20

7.4 Kalibrasyon Eğrisinin Hazırlanması

Cu(II) derişimine karşı absorbands değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi çizildi (Tablo 7.11 ve Şekil 7.6). Elde edilen kalibrasyon grafiği verilen aralıkta orijinden geçen bir doğrudur.

Tablo 7.11: Cu (II) için kalibrasyon değerleri

Cu (II) Derişimi (ppm)	Absorbans
0,000	0,0001
0,010	0,0200
0,025	0,0480
0,050	0,0940
0,100	0,1820



Şekil 7.6: Cu (II) için kalibrasyon grafiği

7.5 Geliştirilen Yöntemin Analitik Özellikleri

Oluşturulan yöntemin FAAS ile ölçülebilen minimum konsantrasyon değerini saptayabilmek amacıyla Cu(II) içermeyen 10 ayrı kör çözelti optimize edilen şartlarda hazırlandı ve damla oluşumundan sonra ayrı ayrı tamamlanarak oluşturulan çözeltiler FAAS ile okutuldu. Daha sonra farklı konsantrasyonlarda Cu (II) içeren çözeltiler hazırlandı. Çözeltilerin absorbans değerleri FAAS ile okutularak kalibrasyon eğrisi oluşturuldu. Gözlenebilirlik sınırı ve tayin sınırı sırasıyla kör sinyallerinin (n=10) standart sapmasının üç ve on katının önderiştirme yöntemi ile elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimine bölümü ($3S_{bl}/m$ ve $10S_{bl}/m$) ile hesaplandı. Elde edilen sonuçlardan gözlenebilirlik sınırı $1,16 \mu\text{g L}^{-1}$ Cu ve tayin sınırı ise $3,87 \mu\text{g L}^{-1}$ Cu olarak bulundu.

7.6 Örnek Analizleri

7.6.1 Sentetik Deniz Suyu Analizi

Geliştirilen yöntem sentetik deniz suyuna uygulandı ve sentetik deniz suyunda Cu(II) tayini için uygunluğu araştırıldı.

Elde edilen sonuçlar Tablo 7.12' de verilmiştir.

Tablo 7.12: Sentetik deniz suyu içerisinde bulunan sonuçlar

	İlave Edilen Miktar ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bulunan Miktar ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% Geri Kazanım	%BSS
Sentetik deniz suyu	50	49,6 \pm 0,64	99,2	1,3
HNO ₃	50	49,8 \pm 1,16	99,5	2,3

7.6.2 Doğal Su Örneklerinin Analizi

Geliştirilen yöntem doğal su örneklerine uygulandı ve doğal su örneklerinde Cu(II) tayini yapıldı. Bu amaçla Büyük Bostancı Dere Suyu, Küçük Bostancı Dere Suyu ve Deniz Suyu örnekleri kullanıldı. Ayrıca geliştirilen yöntemin doğruluğunun belirlenebilmesi için standart çözelti (QCS-19, High purity standard) referans maddesi kullanıldı.

Analiz için hazırlanan dere suyu örneklerinden 9 mL , deniz suyu örneğinden ise 10 mL alınarak belirlenen optimum koşullarda çözeltiler hazırlandı ve geliştirilen yöntemle çözeltilerdeki Cu(II) miktarı tayin edildi. Ayrıca yöntemin doğruluğunun ve

tekrarlanabilirliğinin kontrolü için bu örneklere aynı derişimlerde 10 mg L⁻¹ Cu (II) çözeltisinden 10 µL ilave edilerek geliştirilen yöntem uygulandı. Çözeltiler ve standart madde için elde edilen sonuçlar Tablo 7.13' de verildi.

Tablo 7.13: Doğal su örneklerinde bulunan sonuçlar

	İlave Edilen Miktar (µg L ⁻¹)	Bulunan Miktar (µg L ⁻¹)	Geri Kazanılan	% Geri Kazanım	% BSS
Büyük Bostancı Deresi	-	2,2±0,36	-	-	16,2
	10	13,9±0,35	11,7	117,3	2,6
Küçük Bostancı Deresi	-	5,7±0,94	-	-	16,5
	10	16,8±1,55	11,1	111,1	9,2
Deniz Suyu	-	18,2±1,05	-	-	5,8
	10	28,6±1,32	10,4	103,5	4,6
CS-19, High purity standard	100	99,6±0,32	-	99,6	0,3

7.6.3 Toprak Örneklerinin Analizi

Geliştirilen yöntem toprak örneklerine uygulandı ve Balıkesir' in Balya ilçesinden alınan değişik toprak örneklerinde Cu(II) tayini yapıldı. Bulunan sonuçlar Tablo 7.14' te verildi.

Tablo 7.14: Toprak örneklerinde bulunan sonuçlar

	Bulunan Değer µg g ⁻¹	%BSS
Hastane Tepe	29,57 ± 0,54	1,8
Çakallar	27,53± 0,19	0,7

Toprak örneklerinde Cu(II) tayini için geliştirilen yöntemin doğruluğunun belirlenebilmesi için LGC 6156 (Harbour Sedimenti) referans maddesi kullanıldı. Toprak örnekleri için uygulanan işlemler referans madde için de uygulandı. Elde edilen sonuçlar bilinen değerle karşılaştırıldı ve geri kazanım yüzdesi hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 7.15' te verildi.

Tablo 7.15: LGC 6156 Referans sediment örneği içinde toplam Cu miktarının belirlenmesi

LGC 6156 Bakır Konsantrasyon ($\mu\text{g g}^{-1}$)			
Bilinen değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan Değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Geri Kazanım (%)	% BSS
2400	2392 \pm 14,14	99,68	0,59

7.6.4 Bitki Örneklerinin Analizi

Geliştirilen yöntem farklı bitki örneklerine uygulandı ve bitki örneklerinde bakır miktarı belirlendi. Bu amaçla siyah çay ve yeşil çay örnekleri kullanıldı. Bulunan sonuçlar Tablo 7.16' da verildi.

Tablo 7.16: Bitki örneklerinde bulunan sonuçlar

	Bulunan Değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	%BSS
Siyah Çay	15,02 \pm 0,57	3,8
Yeşil Çay	19,06 \pm 0,14	0,8

Bitki örneklerinde Cu(II) tayini için geliştirilen yöntemin doğruluğunun belirlenebilmesi için NBS / 572 (Citrus Leaves) referans maddesi kullanıldı. Bulunan sonuçlar Tablo 7.17' de verildi.

Tablo 7.17: NBS /572 Referan örneği içinde toplam Cu(II) miktarının belirlenmesi

NBS / 572 Bakır Konsantrasyon ($\mu\text{g g}^{-1}$)			
Bilinen değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Bulunan Değer ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Geri Kazanım (%)	% BSS
16,5	16,45± 0,35	99,69	2,12

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

8.1 Optimum Ekstraksiyon Şartlarının Belirlenmesi

8.1.1 pH' ın Etkisi

Geliştirilen yöntemle ekstraksiyon üzerine pH' ın etkisinin incelenmesi Bölüm 6.7.1.1' de belirtilen şartlarda yapıldı. Tablo 7.1' de görüldüğü gibi Cu (II)' nin ligand ile etkileşimi pH 2 değerinde maksimumdur. Bu sonuçlar ışığında geliştirilen yöntemde bakır-ligand etkileşiminin maksimum olduğu pH değeri pH 2 olarak belirlendi.

Geliştirilen yöntemin asidik ortamda maksimum absorbans vermesi yöntemin önemli avantajlarından. Asidik pH yabancı iyon etkisini en aza indiren pH değeridir. Bu da doğada çok gözlenen anyon ve katyonların Cu(II) absorbans sinyallerine girişim yapmasını engeller.

8.1.2 HNO₃ Derişiminin Etkisi

Geliştirilen yöntemle ekstraksiyon üzerine HNO₃ derişiminin etkisinin incelenmesi Bölüm 6.7.1.2' de belirtilen şartlarda yapıldı. Tablo 7.2' de görüldüğü gibi 1-0,01 M derişim aralığında ekstraksiyon veriminin arttığı gözlemlendi. 0,01 M derişiminden daha düşük derişimlerde ise ekstraksiyon veriminin düştüğü gözlemlendi. Belirtilen bu sonuçlar neticesinde bakır-ligand etkileşimi 0,01 M HNO₃' de maksimumdur. 4-fenil-tiyosemikarbazit ile Cu (II) iyonlarını ekstrakte etmek için çalışmalarda tampon sistemi yerine 0,01 M HNO₃ çözeltisi kullanıldı.

HNO₃ çözeltisinin kullanılmasıyla hem su ve tampon çözeltinin ayrı ayrı kullanılmasından ortaya çıkan aşırı kimyasal kullanımı ortadan kalkmış hem de daha asidik ortamda çalışma sağlanabilmiştir.

8.1.3 Ligand Değişiminin Etkisi

Geliştirilen yöntemle ekstraksiyon üzerine ligand değişiminin etkisinin incelenmesi Bölüm 6.7.1.3' de belirtilen şartlarda yapıldı. Sabit Cu(II) miktarına katılan ligand değişiminin artmasıyla ekstraksiyon veriminin yavaş yavaş arttığı, 1×10^{-2} M ve 2×10^{-2} M değişim değerlerinde kompleks veriminde herhangi bir değişim olmadığı ve 2×10^{-2} M değişim değerinden sonra kompleks oluşumunun hızla düştüğü Tablo 7.3' de görülmektedir. Bu bulgular ışığında tüm çalışmalarda optimum ligand değişimi 1×10^{-2} M olarak seçildi.

8.1.4 NaCl Değişiminin Etkisi

Geliştirilen yöntemle ekstraksiyon üzerine NaCl değişiminin etkisinin incelenmesi Bölüm 6.7.1.4' de belirtilen şartlarda yapıldı. Tablo 7.4' de görüldüğü gibi 0,25 M NaCl değişim değerine kadar ekstraksiyon veriminin arttığı gözlemlendi. Bu değişimden daha yüksek değişimlerde sinyallerde bir değişim gözlemlenmedi. Bu sonuçlardan yola çıkarak NaCl değişiminin ekstraksiyon verimine etki ettiği görülmektedir. Maksimum ekstraksiyon veriminin gözlemlendiği 0,25 M değişim değeri optimum NaCl değişimi olarak seçildi.

NaCl polar bir maddedir ve polaritesi düşük olan bileşiklere kovucu etkisi vardır. NaCl sulu çözelti içerisindeki organik ligand ile kompleks yapan Cu(II) iyonlarının uzaklaşmasını ve apolar olan CCl_4 ' e geçmesini sağlar. Böylece Cu(II) iyonları sulu çözülden uzaklaşarak CCl_4 ortamına geçer.

8.1.5 CCl_4 Hacminin Etkisi

Geliştirilen yöntemle ekstraksiyon üzerine CCl_4 hacminin etkisinin incelenmesi Bölüm 6.7.1.5' de belirtilen şartlarda yapıldı. Tablo 7.5' de görüldüğü gibi CCl_4 değişimi arttıkça kompleks oluşumu yavaş yavaş arttı ve $60 \mu L$ ' de en yüksek değere ulaştı. Bu bulgular ışığında tüm çalışmalarda optimum CCl_4 hacmi $60 \mu L$ olarak belirlendi.

8.2 Yabancı İyon Etkisi

Doğal su, toprak ve bitki örneklerinde yapılan çalışmalar için yabancı iyonların girişim etkilerini incelemek oldukça önemlidir. Yabancı iyonların kompleksleşme üzerine ya da FAAS ile ölçümlere yapabileceği herhangi bir girişim analiz sonuçlarını negatif ya da pozitif yönde etkileyeceğinden yabancı iyon etkisinin ne derece olduğu yöntemin geniş uygulanabilirliğinin ve uygulamasının pratikliği açısından önemli bir kriterdir.

Doğal örneklerde sıkça karşılaşılan iyon türlerinin geliştirilen yöntem üzerine etkisi Bölüm 6.7.2 de belirtilen şartlarda çalışıldı.

Çalışmalarda Tablo 7.8 ile de gösterildiği gibi birçok türün % 4' ün altındaki bağıl hata ile 100 mg L^{-1} ye kadar olan miktarlarda Cu(II) iyonlarının kompleksleşmesi ve FAAS ile ölçümünde girişim etkisi yapmadığı görülmüştür. Yalnızca PO_4^{-3} ün 100 mg L^{-1} derişimde girişim yaptığı gözlenmiştir.

Girişim etkisi olabilecek olan anyon ve katyonların girişim yapmamasının yanında Co(II) ve Ni(II)'in seçimliliği de çalışmanın önemli bir avantajıdır. Co(II) ve Ni(II) iyonları Cu(II) iyonlarına çok benzer bir yapıya sahiptir. Bu yüzden geliştirilen yöntemde Co(II) ve Ni(II) iyonlarının girişim yapmaması yöntem için önemli bir avantajdır.

8.3 Önderiştirme Deneyleri

Eser element analizlerinin öneminin artmasıyla önderiştirme çalışmalarının da önemi artmıştır. Günümüzde kullanılan tayin cihazlarının pek azının ölçme alt sınırının düşük konsantrasyonlarda çalışmaya olanak verdiği düşünülüğünde önderiştirme işlemlerinin eser çalışmalar için anahtar rol oynadığı söylenebilir. Geliştirdiğimiz yöntemin önderiştirme faktörünün belirlenmesi çalışmaları Bölüm 6.7.3' de belirtildiği şekilde yapıldı. Tablo 7.7, Tablo 7.8, Tablo 7.9, ve Tablo 7.10' da verilen değişik önderiştirme faktörleri ve bu önderiştirme faktörleri ile yapılan çalışmalarda elde edilen geri kazanımlar oldukça tatmin edicidir.

8.4 Geliştirilen Yöntemin Örneklerde Uygulanması

8.4.1 Referans Örneklerin Analizi

Geliştirilen yöntemin doğruluğu QCS-19, High purity standard, LGC 6156 (Harbour Sedimenti), NBS / 572 (Citrus Leaves) referans maddeleri ile kontrol edilmiştir. Tablo 7.13, Tablo 7.15 ve Tablo 7.17'deki sonuçlar incelendiğinde bulunan değerlerin sertifikalı değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir. Bunu istatistiksel olarak görmek için bulunan değerlere t-testi uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 8.1'de verilmiştir. Tablo 8.1 incelendiğinde deneysel olarak bulunan t değerlerinin % 95 güven seviyesindeki t kritik değerden (t=4.30) küçük olduğu görülmektedir. Sonuç olarak geliştirilen yöntemle elde edilen değerlerle sertifikalı değerler arasında % 95 güven seviyesinde istatistiksel olarak anlamlı bir farkın bulunmadığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlar yöntemin doğruluğunu ve uygulanabilirliğini göstermektedir.

Tablo 8.1: Standart referans maddelerin analiz sonuçlarının t-testi ile incelenmesi

Standart referans madde	\bar{x}	s	μ	$t = \frac{ \mu - \bar{x} \sqrt{N}}{s}$
NBS /572 Referan bitki örneği	16,45	0,35	16,5	0,08
LGC 6156 Referans sediment örneği	2392	14,14	2400	0,35
CS-19, High purity standard	99,6	0,32	100	0,72

N=3, Serbestlik derecesi=2 için t= 4.30 (% 95 Güven seviyesinde),
 \bar{x} : bulunan ortalama değer, s:standart sapma, μ : gerçek değer, N: tekrar sayısı

8.4.2 Sentetik Deniz Suyu Analizi

Geliştirilen yöntemle hazırlanan sentetik deniz suyu örneğinde yapılan Cu(II) tayini sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 7.12' de verildi.

Bulunan sonuçlar değerlendirildiğinde % geri kazanım değerlerinin ve sentetik deniz suyu içermeyen örnek sonuçlarıyla sentetik deniz suyu içeren örnek sonuçlarının karşılaştırılması sonucunda verilerin tutarlı ve tatmin edici olduğu gözlemlendi. Bu sonuçlar geliştirilen yöntemin deniz suyu örneklerinde Cu(II) tayini için kullanılabilmesini göstermektedir.

8.4.3 Doğal Su Örneklerinin Analizi

Geliştirilen yöntemle dere suyu ve deniz suyu gibi doğal su örneklerinde yapılan bakır tayini için elde edilen sonuçlar Tablo 7.13' te verildi.

Ayrıca yöntemin uygulanabilirliği referans örnek üzerinde de test edildi ve bulunan sonuçlar Tablo 7.13' te verildi.

Doğal su örnekleri ve referans örnek üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda bulunan değerler değerlendirildiğinde elde edilen sonuçların tatmin edici geri kazanım yüzdelerinin yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar yöntemin doğal tatlı su ve deniz suyu örnekleri için kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

8.4.4 Toprak Örneklerinin Analizi

Geliştirilen yöntemle bazı toprak örnekleri üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 7.14' te verildi.

Ayrıca yöntemin doğruluğunun test edilmesi için LGC 6156 (Harbour Sedimenti) referans maddesi de kullanıldı ve bu referans örnek için de derişim değerleri hesaplanarak Tablo 7.15' de verildi. Elde edilen geri kazanım yüzdesi Tablo 7.15' te de görüldüğü gibi 99,68 olarak bulunmuştur.

8.4.5 Bitki Örneklerinin Analizi

Geliştirilen yöntemle bazı bitki örnekleri üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 7.16' da verildi.

Ayrıca yöntemin uygulanabilirliğinin test edilmesi için NBS / 572 (Citrus Leaves) referans maddesi de kullanıldı ve bu referans örnek için de derişim değerleri hesaplanarak sonuçlar Tablo 7.17' de verildi. Referans örnek için bulunan değer ile referans değer karşılaştırıldı ve % geri kazanım değerleri hesaplandı. Elde edilen geri kazanım yüzdesi Tablo 7.17' te de görüldüğü gibi 99,69 olarak bulunmuştur.

8.5 Geliştirilen Yöntemin Literatürdeki Dispersif Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyon Yöntemleri ile Karşılaştırılması

Bu çalışmada ligand olarak 4-fenil tiyosemi karbazit kullanılarak Cu(II) elementinin Dispersif Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyon yöntemi ile önderiştirilmesi ve FAAS ile tayini için geliştirilmiş olan yöntem, Tablo 8.2'de literatürdeki bazı Dispersif Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyon yöntemleri ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırlarının literatürdeki bazı yöntemlerden daha iyi olduğu Tablo 8.2'de görülmektedir. Tablo 8.2'de verilen bazı Dispersif Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyon yöntemleri ile daha iyi önderiştirme faktörleri elde edilmiştir. Ancak bu yöntemler daha büyük örnek hacimleri gerektirirler. Bu açıdan çalışmada geliştirilen yöntem daha avantajlıdır. Ayrıca geliştirilen yöntemde elde edilen kompleksi içeren organik damla Triton-X 100 çözeltisi ile tamamlanarak bakır iyonlarının derişimi FAAS ile belirlenmiştir. Literatürdeki diğer çalışmalarda ise organik damla buharlaştırıldıktan sonra asit ile tamamlanarak ölçüm alınmıştır. Geliştirilen yöntem buharlaşma aşamasını kaldırarak deney süresini azaltmıştır. Bu da geliştirilen yöntemin literatürdeki diğer yöntemlerden daha hızlı olduğunu gösterir. Çalışmada geliştirilen yöntem literatürde var olan yöntemlere alternatif oluşturmaktadır.

Tablo 8.2: Geliştirilen yöntemin literatürdeki Dispersif Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyon teknikleri ile karşılaştırılması

Ligand	Analit	Örnek Hacmi (mL)	Gözlenebilme sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Önderiştirme faktörü	Örnek türü	Referans
1,5-bis (di-2-piridilmetilen tiyokarbohidrazit)	Fe	10	9	45	Çevre örnekleri	[63]
8-hidroksi Kuinolin	Cu	20	0,1	122	Su ve İçecek Örnekleri	[64]
Amonyum pirolidin ditiyokarbamat	Cr	5	5,96	171	Su ve Saç Örnekleri	[65]
8-Hidroksi Kuinolin	Cu	20	3,4	28	İnsan Saçı ve Çay Örnekleri	[66]
1-Nitro 2-napto	Co, Ni	25	2,42 (Co), 1,59 (Ni)	61,9 (Co), 51,8 (Ni)	Su Örnekleri ve B ₁₂ Vitamini	[67]
Ammonyum dietilditiyofosfat	Cu, Pb	5	0,04 (Pb), 2 (Cu)	265 (Pb), 560 (Cu)	Doğal Su Örnekleri	[68]
4-fenil tiyosemi karbazit	Cu	10	1,16	20	Deniz suyu, tatlı su, bitki ve toprak örnekleri	Bu çalışma

9. KAYNAKLAR

- [1] Sarkar, B., "Heavy metals in the Environment", *Marcel Dekker*, New York, (2002).
- [2] Kılıç, K., "Tarım Topraklarında Ağır Metal Kirliliği", Doktora Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı, Trabzon, (2001).
- [3] Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S., *Metallerin Çevresel Etkileri-I*, Metalurji, 136. Sayı, (2009).
- [4] Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G. ve Timur, S., *Metallerin Çevresel Etkileri-III*, Metalurji, 138. Sayı, (2009).
- [5] Dean, A. G., Ching, Y. C., Williams, R. G. and Harden, L. B., "Test for Escherichia coli enterotoxin using infant mice. Application in a study of diarrhea in children in Honolulu", (1972).
- [6] John, H. D. and Howard, G. J., "Fundamental toxicology for chemists", Cambridge, U. K., (1996).
- [7] Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J. A., Finkelman R. B., Fuge, R., Lindh, U. and Smendley, P. (Editors), "Essential of Medical Geology, impact of natural environment on public health", *Elsevier Academic Pres.*, (2005).
- [8] Klaassen, C. D., (Çeviri: Kalkan, Ş., Soner, B. C.), *Ağır metaller ve ağır metal antagonistleri*, (Konu:65), Nobel Tıp Kitapevleri, (2009).
- [9] Yağmur, B., " Bitki besin elementleri gübre ve gübreleme yöntemleri", *Tarım Türk Dergisi*, Bitkisel Makaleler, (2012)
- [10] İliçin, G., *Temel İç Hastalıkları*, Güneş Kitap Evi, Ankara, (1996).
- [11] Rether, A., "Entwicklung und charakterisierung wasserlöslicher benzoylthiohamstoff-funktionalisierter polymere zur selektiven abtrennung

- von schwermetallionen aus abwassern und prozesslösungen”, Doktora Tezi, *Münih Teknik Üniversitesi*, (2002).
- [12] Anonim, “FAO-WHO food standart programme”, *Codex Standarts*, CAC, (1989).
- [13] Liptrot, G. F., *Modern Inorganic Chemistry*, Butterworth & Co, (1975).
- [14] Cotton, A., Wilkonson, G. and Bochmann, M., *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc., (1999)
- [15] Erdik, E., *Temel Üniversite Kimyası 2. Cilt*, Gazi Büro Kitapevi, (1993).
- [16] *Environmental Health Criteria*, World Health Organization, (2011).
- [17] Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, *Bakır-Pirit Çalışma Raporu*, Ankara (2001).
- [18] Kılavuz, O., “Bakır”, *Madencilik Ana Planı Özel İhtisas Komisyonu, Demir Dışı Metal Madenleri Çalışma Grubu Raporu*, T. C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı Yayın No: DPT 2121-ÖİK: 326, (1988).
- [19] Habasht, F., “Chalcopyrite: *Its chemistry and metallurgy*”, McGraw-Hill, Inc., New York, (1978).
- [20] Hughes, W.W., “Enviromental Toxicants (W. W. Huges Editör), Essentials of Environmental Toxicology, The effects of environmentally hazardous substance on human health”, *Taylor & Francis Publication*, Washington, 125-141, (1996).
- [21] Dahmani, H., Vanoart, F., Gelie, B. and Balabane, M., “Strategies of heavy metal uptake by three plant species graving near a metal smelter”, *Environmental Pollution*, (2000).
- [22] Epa, “Free water surface wetlands for wastewater treatment: A tecnology Assessment”, *Washington D. C.*, (1999).
- [23] Vandecasteele, C. and Block, C. B. “Modern methods for trace element determination”, p. 1-7, *John Wiley and Sons*, Chichester, (1997).

- [24] Demirel, Ş., "Bazı gıda maddelerinde atomic absorpsiyon spektrometrik yöntemle eser metal tayini", Yüksek Lisans Tezi, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tokat, (2006)
- [25] Özdemir, İ., "Eser elementler ve önemi", Bitirme Tezi, *Erciyes Üniversitesi*, Kayseri, (2001).
- [26] Balcerzak, M., "Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques", *Anal. Sci.* 18, 737-750, (2002).
- [27] Daorattanachai, P., Unob, F. and Imyim, A., "Multi-element preconcentration of heavy metal ions from aqueous solution by APDC impregnated activated carbon", *Talanta*, 67, 59-64, (2005).
- [28] Zolotov, Yu. A., "Preconcentration in inorganic trace analysis", *Pure & Appl. Chem.*, p. 129-148, (1978).
- [29] Alfassi, Z. B. and Wai, C. M., "Preconcentration techniques for trace elements", CRC Press Inc., USA, (1992).
- [30] İmamoğlu, M., "Altın, paladyum ve bakırın modifiye silika jel ile zenginleştirme şartlarının araştırılması", Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, (2003).
- [31] Temiz, E. H., "İyon değiştiriciler", Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi*, (2006).
- [32] Townshend, A., "Trends and developments in on-line preconcentration", 1. *Ege Analitik Kimya Günleri*, *Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü*, İzmir, 18-20, (1998).
- [33] Mizuike, A., "Enrichment techniques for inorganic trace analysis", *Springer-Verlag, Berlin Heidelberg*, New York, (1983).
- [34] Welz, B., *Atomic Absorpsiyon Spektrometry*, p. 14-15, Verlag Chemie, Weinheim, (1985). Düzenleyen Özden, S., *Spektroskopi Yaz Okulu*, p. 26-27, Trabzon, (1988).

- [35] Minczewski, J., Chwastowska, J. and Dybezynski, R., "Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis", *Ellis Horwood Limited*, Chichester, (1982).
- [36] Leyden, D. E. and Wegschekder, W., "Preconcentration for trace element determination in aqueous samples", *Anal. Chem.*, 53 (9), 1059-1065, (1981).
- [37] Tunçeli, A., "Altın, gümüş, paladyum amberlit XAD-16 ile zenginleştirme şartlarının araştırılması ve FAAS ile tayini", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 7-17, (1998).
- [38] Alizadeh, N., "Liquid-liquid extraction of palladium(II) from hydrobromic acid media by hexadecylpyridinium bromide", *Anal. Sci.*, 18, 307-311, (2002).
- [39] Hirayama, N., "Use of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate room temperature ionic liquids as chelate extraction solvent with 4,4,4-trifluoro-1-(2-Thienyl)-1,3-butanedione", *Talanta*, 65, 255-260, (2005).
- [40] Marczenko, Z., "Separation and spectrophotometric determination of elements", p. 21-22, *Ellis Harwood Limited*, Chichester, (1986).
- [41] Zolotov, Y. A. and Kuz'min, N. M., "Preconcentration of trace elements", p. 15-19, *Elsevier*, Amsterdam, (1990).
- [42] Puttemans, F., "The determination of arsenic by electrothermal atomic absorption spectrometry after liquid-liquid extraction", *Anal. Chim. Acta.*, 149, 123-128, (1983).
- [43] Rao, T. P. and Ramakrishna, T. V., "Selective extractive separation of zinc, cadmium and lead from iodide media with mesityl oxide", *Talanta*, 29, 227-230, (1982).
- [44] Carasek, E., "A new method of microvolume back-extraction procedure for enrichment of Pb and Cd and determination by flame atomic absorption spectrometry", *Talanta*, 56, 185-191, (2002).
- [45] Shen, G. and Lee, H. K., *Anal. Chem.*, 74, 648-654, (2002).

- [46] Rezaee, M., Assadi, Y., Hosseini, M. R. M., Aghaee, E., Ahmadi, F. and Berijani, S., "Determination of organic compounds in water using dispersive liquid liquid microextraction", *J. Chromatogr. A.*, 1116-1, (2006).
- [47] Rezaee, M., Assadi Y., Millani, M. R., Aghaee, E., Ahmadi, F. and Berijani, S., *J. Chromatogr. A.*, 1123,1-9, (2006).
- [48] Farajzadeh, M. A., Bahram, M. and Jonsson, J. A., "Dispersive liquid liquid microextraction followed by high- performance liquid chromatography-diode array detection as an efficient and sensitive technique for determination of antioxidants", *Anal. Chim., Acta*, 591-69, (2007).
- [49] Montes, R., Rodriguez, I., Rubi, E. and Cela, R., "Dispersive liquid liquid microextraction applied to the simultaneous derivatization and concentration of triclosan and methyltriclosan in water samples", *J. Chroma. A.*, 1216-205, (2009).
- [50] Farajzadeh, M. A., Seyedi, S. E., Shalomzari, M. S. and Bamorowat M., "Dispersive liquid liquid microextraction using extraction solvent lighter than water", *J. Sep. Sci.*, 32, 3191-3200, (2009).
- [51] Farahani, H. N., Dinarvand, R. and Ganjali, M. R., "Development of dispersive liquid liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry as a simple, rapid, and highly sensitive method for the determination of phthalate esters in water samples", *J. Chroma. A.*, 1172-105, (2007).
- [52] Xiong, J. and Hu, B., "Comparison of hollows fiber liquid phase microextraction for the determination of organasulfur pesticides in environmental and beverage samples by gas chromatography with flame photometric detection", *J. Choma. A.*, 1193-7, (2008).
- [53] Karadaş, C., "Balya İlçesi ve Yakın Köylerindeki Toprak Kirliliğinin Çocuklar Üzerine Etkisinin İn Vitro Gastrointestinal Ekstraksiyon Yöntemi ile Belirlenmesi" Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2008).

- [54] Kozani, R. R., Assadi, Y., Shemirani, F., Hosseini, M.R.M. and Jamali, M.R., "Determination of trihalomethanes in drinking water by dispersive liquid liquid microextraction then gas chromatography with electron-capture detection", *Chromatographia*, 66-81, (2007).
- [55] Sereshti, H., Karimi, M. and Samadi, S., "Application of response surface method for optimization of dispersive liquid liquid microextraction of water-soluble components of Rosa damascena Mill. Essential oil", *J. Chroma. A.*, 1216,198, (2009).
- [56] Antep, H. M., Merdivan, M., " Determination of Ochratoxin-A in grape wines after dispersive liquid liquid microextraction using high performance thin layer and liquid chromatography- fluorescence detection", *Hacettepe, J. Biol. & Chem.*, 40(2), 155-163, (2012).
- [57] Nezhad, G. K., Mohammad, A. and Dizajdizi, B. Z., "Background corrected dispersive liquid liquid microextraction of cadmium combined with flame atomic absorption spectrometry", Chemistry Department, *Payame Noor University*, 19395- 4697, Tehran,Iran, (2011).
- [58] Liang, P., Zhang, L. and Zhao, E., "Displacement-dispersive liquid-liquid microextraction coupled with graphite furnace atomic absorption spectrometry for the selective determination of trace silver in environmental and geological samples", *Talanta*, 82, 993-996, (2010).
- [59] Mohammadi, S. Z., Afzali, D. and Baghelani, Y. M., "Ligandless-dispersive liquid-liquid microextraction of trace amount of copper ions", *Analytica Chimica Acta*, 653, 173-177, (2009).
- [60] Kokya, T. A. and Farhadi, K., "Optimization of dispersive liquid-liquid microextraction for the selective determination of trace amounts of palladium by flame atomic absorption spectroscopy", *Journal of Hazardous Materials*,169, 726-733, (2009).

- [61] Baliza, P. X., Teixeira, L. S. G. and Lemos, V. A., "A procedure for determination of cobalt in water samples after dispersive liquid-liquid microextraction", *Microchemical Journal*, 93, 220-224, (2009).
- [62] Tabrizi, A. B., "Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method for iron speciation and determination in different water samples", *Journal of Hazardous Materials*, 183, 688-693, (2010).
- [63] Sánchez Rojas, F, Bosch Ojeda, C, Cano Pavón, J.M., "Determination of Iron by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Procedure in Environmental Samples", Department of Analytical Chemistry, *Faculty of Sciences, University of Málaga*, Málaga, 29071, Spain, (2012).
- [64] Chunxia, W., Bin, Z., Yingli, L., Qiuhua, W., Chun W., and Zhi, W., "Development of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Based on Solidification of Floating Organic Drop for the Sensitive Determination of Trace Copper in Water and Beverage Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry", Key Laboratory of Bioinorganic Chemistry, *College of Science, Agricultural University of Hebei*, Baoding 071001, China, (2011).
- [65] Tehrani, M. S., Azar, P. A., Husain S.W. and Shafael, F., "Dispersive Liquid-Liquid Microextraction of Cr(VI) in Water and Hair Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry", Department of Chemistry, *Science and Research Branch, Islamic Azad University*, Tehran, Iran, (2010).
- [66] Bahar, S. and Zakerian, R., "Determination of Copper in Human Hair and Tea Samples after Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Based on Solidification of Floating Organic Drop (DLLME-SFO)", Department of Chemistry, *Faculty of Science, University of Kurdistan*, P. O. Box 416, Sanandaj, Iran, (2012).
- [67] Sorouraddin, M.H. and Khoshmaram, L., "Combination of Dispersive Liquid-liquid Microextraction with Flame Atomic Absorption for Determination of Trace Ni and Co in Water Samples and Vitamin B12",

Analytical Chemistry Department, *Faculty of Chemistry, University of Tabriz*, Tabriz, Iran, (2010).

- [68] Aristidis N. A., Kallirroy-Ioanna G. I., “ On-line sequential injection dispersive liquid–liquid microextraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of copper and lead in water samples”, Laboratory of Analytical Chemistry, *Department of Chemistry, Aristotle University*, Thessaloniki 54124, Greece, (2009).